

Kinetisch-mechanistische Untersuchungen thermischer Zersetzungsreaktionen einkristalliner Nickel(II)-Komplexe

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von

ARMIN RELLER
aus Gsteig/BE

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. H. R. Oswald

Zürich 1981

Zentralstelle der Studentenschaft

Kinetisch-mechanistische Untersuchungen thermischer Zersetzungsreaktionen einkristalliner Nickel(II)-Komplexe

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von

ARMIN RELLER

aus Gsteig/BE

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. H. R. Oswald

Zürich 1981

Zentralstelle der Studentenschaft



"Jeder kennt doch das Gefühl, in seinem bewussten Leben etwas vergessen zu haben, das nicht mitkam und klar wurde. Deshalb erscheint auch oft so bedeutend, was man eben jetzt sagen wollte und einem entfallen ist. Und verlässt man ein Zimmer, in dem man länger gearbeitet hat, so sieht man sich sonderbar um bevor man geht. Auch hier blieb noch etwas zurück, auf das man nicht kam. Man nimmt es ebenso mit und fängt woanders damit an".

Ernst Bloch

Herrn Prof. Dr. H.R. Oswald danke ich für die Unterstützung, die er mir bei der Lösung von Problemen theoretischer und praktischer Art zukommen liess.

Ebenso bin ich Herrn PD Dr. E. Dubler, der mir bei der Bestimmung von Einkristallstrukturen behilflich war, sowie Frau E. Gehrler und Herrn A. Portmann, die mit viel Geduld photographische und elektronenmikroskopische Arbeiten ausführten, zu Dank verpflichtet.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei allen Kolleginnen und Kollegen bedanken, die nicht nur durch eine wissenschaftliche, sondern vor allem auch durch eine freundschaftliche Zusammenarbeit viel zum Gelingen dieser Dissertation beitrugen.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG	7
2. THEORETISCHE GESICHTSPUNKTE	11
2.1. Problemstellung	11
2.2. Thermogravimetrie	12
2.3. Der Einfluss der Realstruktur auf den Verlauf thermischer Zersetzungsreaktionen fester Stoffe	17
2.4. Identifikation elementarer Reaktionsschritte	18
2.5. Reversibilität elementarer Reaktionsschritte	20
2.6. Problematik der thermodynamischen Beschreibung thermischer Zersetzungsreaktionen	21
2.7. Mathematische Beschreibung der Bewegung einer reaktiven Phasengrenze in den Kristall hinein	22
2.8. Wahl der Systeme	26
2.9. Experimentelle Voraussetzungen für quantitative thermoanalytische Messungen	27
3. DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN	28
3.1. Nickelrhodanid	28
3.2. Diamminnickelrhodanid	28
3.3. Tetramminnickelrhodanid	29
3.4. Dipyridinnickelrhodanid	29
3.5. Tetrapyridinnickelrhodanid	30
3.6. Diamminnickeltetracyanoplatinat	30
3.7. Nickeltetracyanoplatinat	30
3.8. Elementaranalysen (C, H, N)	31
4. STRUKTURELLE UNTERSUCHUNGEN	32
4.1. Experimentelles	32
4.2. Pulver-Röntgendiagramme und Kristalldaten	34
4.3. Strukturbestimmung und Strukturverfeinerung der Verbindungen $[\text{Ni}(\text{SCN})_2]$ sowie $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2]$	39
4.4. Diskussion der Strukturen	42
4.4.1. Die Struktur von Nickelrhodanid	42

4.4.2. Die Struktur von Diamminnickelrhodanid	50
4.4.3. Die Struktur von Dipyridinnickelrhodanid	56
4.4.4. Die Strukturen von Diamminnickeltetracyano- platinat und Nickeltetracyanoplatinat	62
4.4.5. Die Strukturen von Tetramminnickelrhodanid und Tetrapyridinnickelrhodanid	65
5. APPARATIVES	67
5.1. Thermogravimetrie und Massenspektrometrie	67
5.2. DTA/DSC	73
5.3. Mikroskopie	73
5.4. UV- und IR-Spektroskopie	74
6. RESULTATE DER KINETISCH-MECHANISTISCHEN UNTERSUCHUNGEN	75
6.1. Gliederung	75
6.2. Zersetzungen mit eindimensionaler Phasengrenzbewegung	76
6.2.1. Die thermische Zersetzung von Diamminnickel- rhodanid	76
6.2.2. Die thermische Zersetzung von Dipyridinnickel- rhodanid	82
6.2.3. Vergleiche	99
6.3. Zersetzungen mit zweidimensionaler Phasengrenzbewegung	104
6.3.1. Die thermische Zersetzung von Diamminnickel- tetracyanoplatinat	104
6.3.2. Reversibilität der Reaktion	112
6.4. Zersetzungen mit dreidimensionaler Phasengrenzreaktion	118
6.4.1. Allgemeines	
6.4.2. Die thermische Zersetzung von Tetramminnickel- rhodanid	119
6.4.3. Die thermische Zersetzung von Tetrapyridin- nickelrhodanid	126
7. SCHLUSSFÖLGERUNGEN UND AUSBLICK	137
8. ZUSAMMENFASSUNG	142
9. LITERATURVERZEICHNIS	145

1. EINLEITUNG

Die Reaktivität fester Stoffe ist ein wichtiges und vielbearbeitetes Forschungsgebiet der anorganischen und physikalischen Chemie. Kenntnisse über die Struktur des festen Zustands bis in den atomaren Bereich sowie deren Einfluss auf die mechanische und thermische Stabilität bzw. Reaktivität sind nicht nur von grundsätzlichem Interesse, sondern besitzen im Zusammenhang mit weiteren Eigenschaften des Festkörpers auch für die technische Anwendbarkeit steigende Bedeutung.

Die vor rund hundert Jahren von Spring [1,2] durchgeführten Untersuchungen an Reaktionen fester Salze liessen darauf schliessen, dass im Festkörper Materietransport möglich ist. Grundlegende Arbeiten von Tammann [3,4], Hedvall [5-8], Jander [9-11] und Hüttig [12-14] führten in der Folge - trotz lange aufrechterhaltener prinzipieller Ablehnung von Reaktionen im festen Zustand [15] - zu einer breiten Entwicklung der Festkörperchemie. Frenkel [16], Wagner [17-21] und Schottky [22,23] erarbeiteten mit der sogenannten "Fehlordnungstheorie" die notwendigen Grundlagen für die statistisch-thermodynamische Beschreibung von Festkörpern mit geringem Fremdstoffgehalt oder mit Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung. Damit liess sich der experimentell beobachtete Materietransport in fester Phase auch theoretisch erklären.

Die bis heute bekannten Festkörperreaktionstypen sind in der Monographie von Haufler [24] zusammengefasst.

Schmalzried [25] teilt Festkörperprozesse in die folgenden Gruppen ein:

1. Homogene Reaktionen
2. Reaktionen in einphasigen inhomogenen Systemen
3. Heterogene Reaktionen

Die gegenwärtige Entwicklung der Festkörperchemie ist vor allem durch Bestrebungen gekennzeichnet, den Mechanismus und die Kinetik von Festkörperreaktionen im Einzelnen quantitativ zu erfassen. Mit ein Grund für diese Entwicklung ist, dass die Kenntnis des kinetisch-mechanistischen Verlaufs dieser Prozesse die gezielte Herstellung von technisch anwendbaren Festkörpern mit spezifischen mechanischen, thermischen und katalytischen Eigenschaften erlauben. Ein breites Angebot neuartiger, hochempfindlicher Analyse- und Messmethoden ermöglicht dabei die Erfassung notwendiger experimenteller Daten.

Viele Aspekte dieser Entwicklungen sind in dem Buch von Boldyrev und Meyer [26] aufgeführt.

Es ist aber nicht zu übersehen, dass die aus der klassischen Theorie der Reaktionskinetik gasförmiger oder flüssiger Systeme bekannten Gesetze für eine kinetisch-mechanistische Beschreibung von Festkörperreaktionen nicht ausreichen, d.h. ein ausgedehnter, durch starke Wechselwirkungen gekennzeichneteter Atomverband mit strukturabhängigen, lokalisierbaren Reaktionszentren kann nicht mit dem Verhalten von quasi isolierten Reaktionspartnern wie Atomen, Molekülen oder Ionen in flüssiger oder gasförmiger Phase verglichen werden.

Der Mechanismus von Festkörperreaktionen ist direkt von den Strukturen der beteiligten festen Phasen und deren gegenseitigen Beziehungen bzw. Wechselwirkungen abhängig.

Die Kinetik, d.h. die Quantifizierung der zeit- und ortsabhängigen Elementarprozesse kann nur im Zusammenhang mit dem strukturellen Reaktionsmechanismus sinnvoll interpretiert werden.

Aus der Gruppe der heterogenen Festkörperreaktionen erscheinen thermische Zersetzungen des Typs



als geeignete Systeme für kinetisch-mechanistische Untersuchungen, da ihr struktureller Reaktionsmechanismus durch Vergleiche zwischen Edukt- und Produktstrukturen weitgehend aufgeklärt werden kann. Durch die Beteiligung der Gasphase an den untersuchten Gesamtprozessen ist zu erwarten, dass sich durch die Beobachtung auftretender Wechselwirkungen zwischen Gasen und Festkörpern Beiträge für das Verständnis von Diffusionsphänomenen erarbeiten lassen.

Für die experimentelle Erfassung der im Verlauf einer thermischen Zersetzungsreaktion auftretenden Veränderungen stehen hochentwickelte Messmethoden zur Verfügung:

- Röntgenographie

Die Strukturbestimmung von Edukt- und Produktverbindungen mit Hilfe röntgenographischer Untersuchungen ist eine wichtige Voraussetzung für die Aufklärung struktureller Reaktionsmechanismen.

- Morphologische Untersuchungsmethoden

Die am reagierenden Festkörper auftretenden morphologischen Veränderungen stehen in direktem Zusammenhang mit dem strukturellen Reaktionsmechanismus und beeinflussen zudem in vielen Fällen die Reaktionskinetik. Für eine umfassende Interpretation müssen sie notwendigerweise bekannt sein. Lichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (REM) sowie Elektronenmikroskopie (EM) liefern vom makroskopischen bis in den mikroskopischen Bereich aussagekräftige Resultate.

- Thermoanalyse

Der zeitabhängige Verlauf bzw. die Kinetik thermischer Zersetzungsreaktionen lässt sich durch die quantitative Bestimmung der Gewichtsabnahme der reagierenden Probe mittels Thermogravimetrie (TG) direkt verfolgen. Die quantitative Erfassung energetischer Effekte - erste Experimente wurden von Le Châtelier [27] an verschiedenen Mineralien durchgeführt - wird durch die Differentialthermoanalyse (DTA) sowie die Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermöglicht.

- Ultraviolett- und Infrarot-Spektroskopie

Die selektive Absorption von elektromagnetischer Strahlung im ultravioletten (UV) und infraroten (IR) Spektralbereich liefert Informationen über den atomaren Aufbau chemischer Verbindungen sowie die Energetik interatomarer Wechselwirkungen.

2. THEORETISCHE GESICHTSPUNKTE

2.1. Problemstellung

Diese Arbeit hat zum Ziel, an sorgfältig ausgewählten Modellsystemen Mechanismus und Kinetik thermischer Zersetzungsreaktionen fester Stoffe zu bestimmen. Dies kann nicht allein aus der Auswertung thermogravimetrischer Messungen erfolgen. Vielmehr müssen vorerst die charakteristischen physikalisch-chemischen Gesetzmässigkeiten der untersuchten heterogenen Festkörperprozesse erarbeitet werden, bevor deren zeitlicher Verlauf mittels quantitativer thermoanalytischer Experimente interpretiert werden kann.

Kinetische Parameter beziehen sich auf mechanistisch eindeutig definierte Elementarprozesse. Es wird daher notwendig sein, alle im Gesamtprozess auftretenden Elementarprozesse zu bestimmen. Diese Forderung setzt voraus, dass Einflüsse der Struktur und der Morphologie von Edukt, (Zwischenprodukt) sowie Produkt auf den Reaktionsverlauf bekannt sind.

Die Auswertung des mit Hilfe quantitativer TG-Messungen verfolgten zeitabhängigen Reaktionsverlaufs ermöglicht schliesslich die Identifikation geschwindigkeitsbestimmender Elementarprozesse und in einfachen Fällen direkt deren Geschwindigkeitskonstanten.

2.2. Thermogravimetrie

Die Thermogravimetrie ist eine der klassischen Methoden der Thermoanalyse. Sie misst die Gewichtsänderung einer Probe in Abhängigkeit der Temperatur, Zeit oder auch der umgebenden Atmosphäre.

Obwohl schon Lavoisier und Nernst in ihren Arbeiten die Temperaturabhängigkeit des Gewichts vieler anorganischer Substanzen untersuchten, müssen die ersten thermogravimetrischen Experimente Brill [28,29], Urbain und Boulanger [30] sowie Honda [31] zugeschrieben werden.

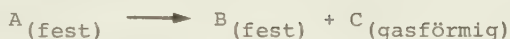
Bis 1950 wurden die Thermowaagen durch Guichard [32], Dubois [33], Chevenard [34] und Vallet [35] technisch stark verbessert, aber die Messmethode war nicht sehr verbreitet und ihre Anwendung beschränkte sich hauptsächlich auf Einzelprobleme vorwiegend analytischen Charakters. Erst die Arbeiten von Duval [36] leiteten eine breitere Entwicklung der Thermogravimetrie und der Thermoanalytik allgemein ein.

Die Möglichkeit, aus quantitativen thermogravimetrischen Messungen kinetische Daten der ablaufenden Reaktionen zu erhalten, wurde schon 1932 von Skramkovsky [37,38] angedeutet. Die ersten theoretischen Grundlagen zur Auswertung thermogravimetrischer Kurven hinsichtlich kinetischer Parameter wurden im Jahre 1951 von Van Krevelen et al. [39] publiziert.

In der Folge erschienen weitere Arbeiten [40-44], in denen einfache mathematische Modelle zur Bestimmung der Kinetik und auch des Mechanismus heterogener Festkörperreaktionen aus TG-Kurven dargelegt wurden.

Zusammenfassend lassen sich diese Auswerteverfahren wie folgt formulieren:

Eine Zersetzungsreaktion



kann in Abhängigkeit des auftretenden Gewichtsverlusts verfolgt werden.

Für den zeitlichen Verlauf des Prozesses wird ein Reaktionsgrad α definiert:

$$\alpha = \frac{W_{(t=0)} - W(t)}{W_{(t=0)} - W_{(t=\infty)}} \quad (1)$$

Dabei gilt: $W_{(t=0)}$: Gewicht des unzersetzten Edukts

$W(t)$: Gewicht der Probe zur Reaktionszeit t

$W_{(t=\infty)}$: Gewicht der Probe nach vollständig abgelaufener Reaktion

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k erfolgt rein mathematisch aus den Gleichungen (2) - (6):

$$d\alpha/dt = k \cdot f(\alpha) \quad (2)$$

(Die Reaktionstemperatur wird konstant gehalten; isotherme oder statische Methode).

oder: $d\alpha/dT = k \cdot f(\alpha) \quad (3)$

wobei: $dT/dt = \text{konstant}$

(Die Reaktionstemperatur wird mit konstanter Aufheizrate erhöht; nicht-isotherme oder dynamische Methode).

Für die Funktionen $f(\alpha)$ werden folgende formalkinetische Gleichungen eingesetzt:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (4)$$

und $f(\alpha) = \alpha^m \quad (5)$

Die Exponenten n und m werden als "Reaktionsordnung" bezeichnet. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k sind durch die Arrhenius - Gleichung [45] weitere kinetische Parameter bestimmt:

$$k = A \cdot e^{-(E_a/RT)} \quad (6)$$

wobei: A : Frequenzfaktor
 E_a : Aktivierungsenergie
 R : Gaskonstante

Die Resultate aus den obengenannten Auswerteverfahren erwiesen sich als wenig aussagekräftig. Sie lieferten wohl eine Anzahl von kinetischen Kenngrößen, aber in den meisten Fällen konnten daraus keine sinnvollen physikalisch-chemischen Interpretationen der ablaufenden Prozesse abgeleitet werden.

Um den von homogenen Reaktionen in Gasen oder Flüssigkeiten grundsätzlich verschiedenen Gesetzmässigkeiten heterogener Festkörperreaktionen Rechnung zu tragen, wurden von 1960 an sehr viele Arbeiten publiziert (wichtigste Beispiele [46-57]), die anstelle der einfachen Funktionen (4) und (5) aus der Keimbildungs- und Keimwachstumstheorie von Festkörperreaktionen bekannte Modellfunktionen [58-75] einsetzten.

Als Beispiel kann die von Sestak und Berggren [56] erarbeitete kombinierte Differentialgleichung angegeben werden, die eine Anzahl von Reaktionsmechanismen in einer analytisch-mathematischen Form beinhaltet:

$$d\alpha/dt = k \cdot \alpha^m (1 - \alpha)^n [-\ln(1 - \alpha)]^p \quad (7)$$

Durch Variation und Kombination der Exponenten n , m und p lassen sich die mathematischen Formulierungen der möglichen Reaktionsmechanismen in die Gleichung miteinbeziehen.

Die Zielsetzung, aus einer quantitativen TG-Messung reaktions-spezifische kinetisch-mechanistische Daten abzuleiten, konnte aber trotz der Anwendung dieser komplizierten mathematischen Modelle sowie dem Einsatz von Computern nicht zufriedenstellend gelöst werden.

Gründe für das zumindest teilweise Scheitern der obengenannten Auswertemethoden sind:

- Quantitative Messungen wurden vielfach an ungenügend charakterisierten Proben wie Pulvern mit 50 - 100 mg Gewicht sowie unbekannter Korngrösse bzw. Oberfläche vorgenommen. Zusammen mit mangelhaft kontrollierten experimentellen Messbedingungen ergaben sich für analoge Reaktionen unterschiedliche Werte der berechneten kinetischen Parameter. Durch die Einführung eines theoretischen "Kompensationseffekts" [76] - die aus der Arrhenius-Gleichung bestimmten unterschiedlichen Werte der reaktionsspezifischen Aktivierungsenergieen werden durch eine entsprechende Angleichung des Frequenzfaktors ausgemittelt - wurde jedoch die grundsätzliche Problematik der angewandten Auswerteverfahren nicht gelöst.

- Mit den komplizierten mathematischen Modellen können wohl die Kurvenverläufe der quantitativen thermogravimetrischen Experimente reproduziert werden; die für die Kurvenform verantwortlichen Ursachen – für heterogene Festkörperreaktionen charakteristische mechanistische Vorgänge – können jedoch nicht anhand von Messungen mittels einer einzigen Methode bestimmt werden.

Mathematische Modelle sind zur Beschreibung von Reaktionen unerlässlich. Es ist aber nicht a priori zu erwarten, dass die realen Vorgänge mit theoretischen Ansätzen und daraus hervorgehenden mathematischen Formulierungen übereinstimmen.

In der neuesten Literatur [77-80] wird vermehrt gefordert, Mechanismen und davon direkt abhängige kinetische Parameter von heterogenen Festkörperreaktionen mit Hilfe möglichst vieler, voneinander unabhängiger Messmethoden zu untersuchen.

2.3. Der Einfluss der Realstruktur auf den Verlauf thermischer Zersetzungsreaktionen fester Stoffe

In einem Festkörper mit realen geometrischen Dimensionen belegen alle Atome durch räumliche Koordinaten definierte Positionen, was als Idealstruktur des Festkörpers bezeichnet wird. Während einer Reaktion (Phasenumwandlung oder Zersetzung) ändern sich diese Atompositionen. Im Falle von Zersetzungsprozessen verlassen Atome oder Atomgruppen das feste Ausgangsmaterial und die restlichen Atome ordnen sich zu einer Produktstruktur. Im Gegensatz zu homogenen, molekularen oder atomaren Systemen wie Gasen oder Flüssigkeiten hängt der Mechanismus von Zersetzungsreaktionen in hohem Masse von den entsprechenden Realstrukturen der Edukte – also auch von deren "Vorgeschichten" – sowie der Produkte ab:

- Defekte in der Periodizität der Atompositionen im Festkörper stellen Zentren erhöhter Energie und deshalb erhöhter Reaktivität dar. Punktdefekte, Versetzungen sowie weitere Fehlstellen im Kristallaufbau und auch die Kristalloberfläche, die ihrerseits einem Abbruch der Periodizität des strukturellen Aufbaus entspricht, sind für einen Reaktionsbeginn energetisch begünstigt. Für eine realistische Interpretation einer thermischen Zersetzung eines Festkörpers wird es notwendig sein, reaktive Zentren zu lokalisieren (vergl. auch Arbeiten zu TOPOCHEMIE [81-90]).
- Der strukturelle Mechanismus einer Zersetzungsreaktion wird mehr oder weniger durch die Struktur und die Ausbildungsform des Edukts sowie des durch gegenseitige Wechselwirkungen charakteristisch gebildeten Produkts gelenkt (vergl. Arbeiten zu TOPOTAXIE [91-94]). Aus dem zeitabhängigen Verlauf bestimmte kinetische Parameter sind nur dann realistische, reaktions-

spezifische Daten, wenn sie mit dem strukturellen Reaktionsmechanismus konsistent sind.

- Das im Verlauf einer Zersetzung gebildete gasförmige Produkt kann nur durch schon aufgebaute feste Produktphasen in die umgebende Atmosphäre gelangen. Diese Diffusion durch mikrokristallines Produktmaterial kann durch dessen Morphologie (Poren, Kanäle, kompakte Schicht) beeinflusst werden.

2.4. Identifikation elementarer Reaktionsschritte

An thermischen Zersetzungen fester Stoffe können folgende elementaren Reaktionsschritte beteiligt sein:

- a) Aus Van der Waals - Kräften (z.B. Klathrate), Wasserstoffbrücken (z.B. Hydrate) oder Metall-Ligand-Wechselwirkungen bestehende Bindungen zwischen Atomen oder ungeladenen Molekülen und im festen Produkt verbleibenden Atomen bzw. Atomverbänden werden gebrochen, d.h. für die Bildung der gasförmigen Reaktionsprodukte werden keine neuen Bindungen gebildet.
- b) Die neutralen gasförmigen Reaktionsprodukte entstehen durch die Bildung neuer Bindungen aus der Rekombination in "Zwischenstadien" gebildeter Ionen oder Radikale. Während einer Zersetzungsreaktion können mehrere derartige Teilprozesse auftreten. Ihre experimentelle Erfassung ist schwierig und meistens unvollständig.

In der Literatur finden sich vor allem Arbeiten, die kinetisch-mechanistische Untersuchungen an Gesamtprozessen wie den thermischen Zersetzungen von Carbonaten, Oxalaten, Formiaten, Tartraten, Hydroxiden und weiteren salzartigen Ver-

bindungen beschreiben (im Verlauf dieser Zersetzungen werden die gasförmigen Produkte durch die Rekombination von Ionen bzw. Radikalen gebildet), obwohl bis anhin nicht einmal verlässliche Daten von einfachen Reaktionssystemen veröffentlicht sind.

- c) Im Verlauf einer Zersetzung bleiben als Folge eines minimalen Energieaufwands möglichst viele Bindungen der Eduktstruktur im festen Produkt erhalten. In vielen Fällen werden jedoch im Produkt neue Bindungen gebildet. Für eine umfassende Interpretation einer mehr oder weniger komplexen Gesamtreaktion müssen derartige Elementarprozesse bekannt sein. Experimentell lassen sie sich mittels struktureller Untersuchungen (Röntgenbeugung, UV- und IR-Spektroskopie) identifizieren.
- d) Die Bewegung der gasförmigen Reaktionsprodukte durch feste Produktschichten ist mit Adsorptions- und Desorptionsreaktionen verbunden. Diffusionsprozesse als Folge komplexer physikalisch-chemischer Wechselwirkungen zwischen Gasen und Festkörpern [95,96] sind für das Verständnis heterogener Festkörperreaktionen von grosser Bedeutung.

2.5. Reversibilität elementarer Reaktionsschritte

Im Prinzip kann ein festes Zersetzungsprodukt unter geeigneten Bedingungen mit dem entsprechenden gasförmigen Produkt zum Ausgangsmaterial rückreagieren. Verfeinerte Untersuchungen zeigen, dass in vielen Fällen Elementarprozesse wie Bindungsbrüche bzw. Bindungsbildungen reversibel sind. Ein durch Rückreaktionen gebildetes Ausgangsmaterial weist jedoch morphologische und oft auch strukturelle Unterschiede zum unzersetzten Edukt auf.

Eine Zersetzungsreaktion kann in dem Sinne "reversibel" sein, als bestimmte Elementarprozesse reversibel sind (Mikroreversibilität). Makroreversibilität, d.h. dass ein Edukt durch Rückreaktion der festen und gasförmigen Produkte unverändert gebildet wird, ist nicht beobachtet worden.

Die Kinetik einer thermischen Zersetzung wird insofern durch reversible Prozesse beeinflusst, als gasförmiges Produkt infolge lokaler struktureller und energetischer Gegebenheiten mit der festen Produktphase rückreagiert und dadurch auf den zeitabhängigen Gesamtprozess verlangsamend wirkt.

Die Tatsache, dass in Abhängigkeit der experimentellen Bedingungen Zersetzungsprodukte unterschiedlicher Reaktivität gebildet werden [97-100], kann durch die Kenntnis der Reversibilität einzelner Elementarprozesse verstanden werden.

2.6. Problematik der thermodynamischen Beschreibung thermischer Zersetzungsreaktionen

Die klassische Thermodynamik befasst sich mit Gleichgewichtszuständen und Uebergängen zwischen Gleichgewichtszuständen, also reversiblen Prozessen. Die thermische Zersetzung eines Festkörpers ist als Summe mehrerer elementarer Reaktionsschritte irreversibel. Für eine umfassende Beschreibung derartiger Reaktionen können klassische thermodynamische Gesetze nur als Näherungen verwendet werden.

Onsager [101-104], Prigogine [105], De Groot [106] u.a. erarbeiteten die theoretischen Grundlagen für die thermodynamische Beschreibung irreversibler Prozesse.

Flüsse oder Ströme - z.B. Wärmefluss, Diffusionsstrom, elektrischer Strom - und deren Ursachen bzw. treibende Kräfte - Temperatur-, Konzentrations-, Potentialgradienten - beschreiben phänomenologisch die Dynamik irreversibler Prozesse. Während der Gesamtreaktion eines makroskopischen Systems treten meistens sich überlagernde Materie- bzw. Energieflüsse auf.

Für die thermodynamische Beschreibung von Zersetzungsreaktionen ist es wichtig, vorerst phänomenologische Koeffizienten wie Wärmeleitfähigkeit, elektrische Leitfähigkeit oder Reaktionsgeschwindigkeit möglichst exakt und in Abhängigkeit der strukturellen Gegebenheiten zu bestimmen. Dadurch könnten erste umfassende Daten über komplexe irreversible Gesamtprozesse erhalten werden.

An unserem Institut zur Zeit noch nicht zugängliche und zum Teil nicht in entsprechender Ausführung entwickelte Methoden wie "IR-Mikroskopie", Wärmeleitfähigkeits- und Konzentrationsgradientenmessapparaturen konnten in der vorliegenden Arbeit nicht in der eigentlich wünschenswerten Weise zur Lösung dieser wichtigen Probleme eingesetzt werden.

2.7. Mathematische Beschreibung der Bewegung einer reaktiven Phasengrenze in den Kristall hinein

Im festen Edukt existieren Zentren erhöhter Reaktivität (Kapitel 2.3.), an denen im Anfangsstadium einer thermischen Zersetzungsreaktion erste Keime der Produktphase gebildet werden. Diese reaktiven Zentren können in Abhängigkeit der strukturellen Eigenschaften der untersuchten Substanz experimentell am besten an Einkristallen lokalisiert werden. Theoretische Modelle der Keimbildung sowie des Keimwachstums sind in der Literatur beschrieben [58-75].

Die Bewegung einer reaktiven Phasengrenze (nach erfolgter Bildung einer kompakten Produktschicht auf der gesamten Kristalloberfläche) im sich zersetzenden Eduktkristall und deren Zusammenhang mit dem Reaktionsgrad α lässt sich folgendermassen beschreiben (Erweiterung des von Delmon [107] vorgeschlagenen Modells):

Von der Annahme ausgehend, dass die Reaktion auf der gesamten Oberfläche des Eduktkristalls beginnt und die reaktive Phasengrenze sich anschliessend von allen Seiten her mit konstanter Geschwindigkeit in den Kristall hinein bewegt – die Reaktionsgeschwindigkeit ist folglich nicht diffusionskontrolliert – lässt sich Gleichung (1) umformen:

$$\alpha = \frac{W(t=0) - W(t)}{W(t=0) - W(t=\infty)} = \frac{V(t=0) - V(t)}{V(t=0)} \quad (8)$$

Dabei gilt: $V(t=0)$: Volumen des Eduktkristalls

$V(t)$: Volumen des noch unzersetzten Edukts zur Zeit t

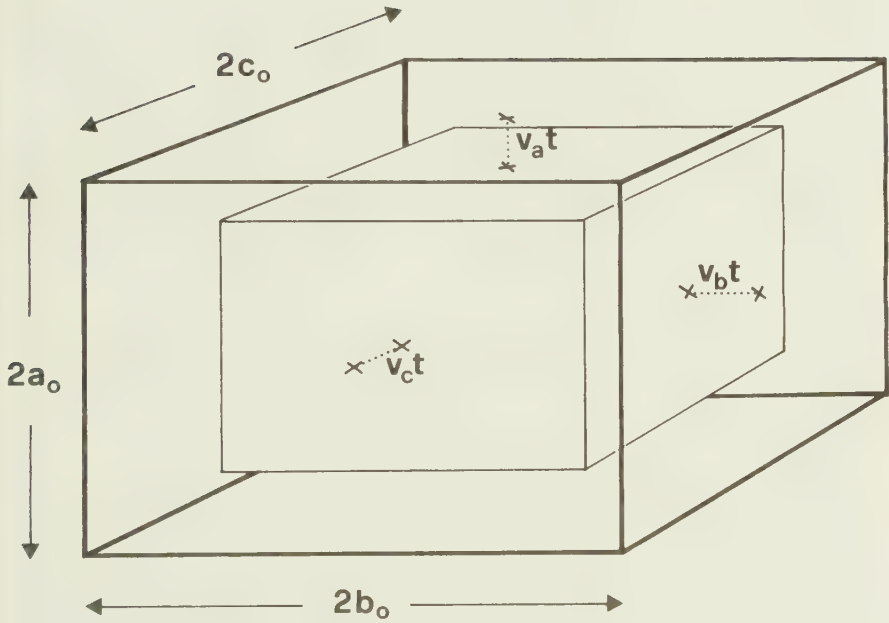


Abb. 1: Schematische Darstellung eines durch eine dreidimensionale Phasengrenzreaktion teilweise zersetzten Kristalls

Der Ursprung des Koordinatensystems befindet sich im Zentrum des dargestellten Kristalls.

a_0, b_0, c_0 : Geometrische Distanzen Ursprung-Kristalloberfläche vor dem Reaktionsbeginn

v_a, v_b, v_c : Geschwindigkeiten der Phasengrenzbewegungen entlang a, b, c

t : Reaktionszeit

Das Volumen des unzersetzten Eduktkristalls ist:

$$V_{(t=0)} = 8a_o b_o c_o \quad (9)$$

Gleichung (9) lässt sich durch die Einführung eines Geometriefaktors g verallgemeinern, d.h. die Form des Eduktkristalls wird durch diesen Geometriefaktor mitberücksichtigt:

$$V_{(t=0)} = g \cdot a_o b_o c_o \quad (10)$$

Für den in Abb. 1 dargestellten Quader beträgt $g = 8$; für eine Kugel mit dem Radius r_o oder für ein Ellipsoid mit den Halbachsen a_o , b_o und c_o wird $g = 4/3\pi$ (pulverförmige Proben können z.B. als aus kugelförmigen oder ellipsoidischen Kristalliten zusammengesetztes Material beschrieben werden).

In der Folge wird der verallgemeinerte Geometriefaktor g verwendet.

Das Volumen $V_{(t)}$ des zur Reaktionszeit t noch unzersetzten Edukts beträgt:

$$V_{(t)} = g \cdot a_{(t)} b_{(t)} c_{(t)} \quad (11)$$

$a_{(t)}$, $b_{(t)}$ und $c_{(t)}$ sind die realen Distanzen Ursprung-Oberfläche des zur Zeit t noch unzersetzten Eduktkristalls, d.h. sie entsprechen auch den Distanzen Ursprung-Phasengrenze und können in Abhängigkeit der Geschwindigkeiten der Phasengrenzbewegungen definiert werden:

$$a_{(t)} = a_o - v_a t \quad (12)$$

$$b_{(t)} = b_o - v_b t \quad (13)$$

$$c_{(t)} = c_o - v_c t \quad (14)$$

Der Reaktionsgrad α ist nun durch Umformung von Gleichung (8) folgendermassen definiert:

$$\alpha = g \cdot \frac{a_o b_o c_o - [(a_o - v_a t)(b_o - v_b t)(c_o - v_c t)]}{a_o b_o c_o} \quad (15)$$

Für die richtungsabhängigen Geschwindigkeitskonstanten k_a , k_b und k_c gilt:

$$k_a = v_a / a(E) \quad (16)$$

$$k_b = v_b / b(E) \quad (17)$$

$$k_c = v_c / c(E) \quad (18)$$

$a(E)$, $b(E)$ und $c(E)$ entsprechen den geometrischen Distanzen, innerhalb derer sich die geschwindigkeitsbestimmenden Elementarprozesse in den entsprechenden Richtungen der Bewegung der Phasengrenzen in den Eduktkristall hinein wiederholen. k_a , k_b und k_c entsprechen der Anzahl der Elementarprozesse pro Zeiteinheit. Im Gegensatz zu Geschwindigkeitskonstanten homogener Reaktionen sind sie richtungsabhängig und daher direkt mit dem strukturellen Reaktionsmechanismus verknüpft. Sie sind nicht mehr von der Probenmorphologie bzw. Probenform abhängig, sondern reaktionsspezifische kinetische Parameter.

2.8. Wahl der Systeme

Die Wahl der zu untersuchenden Reaktionssysteme erfolgte unter Berücksichtigung verschiedener Kriterien:

- Für die Lokalisierung erster Keime der Produktphase sowie die Aufklärung des strukturellen (topotaktischen) Reaktionsmechanismus mussten die verwendeten Substanzen einkristallin dargestellt werden können. Ihre Struktur musste bekannt oder im Verlauf der Arbeit bestimmbar sein.
- Die entsprechenden Zersetzungsreaktionen sollten möglichst wenige, experimentell eindeutig identifizierbare Elementarprozesse beinhalten.
- Zur Verifizierung des Einflusses der Eduktstruktur auf den strukturellen Reaktionsmechanismus und - davon abhängig - auf die Reaktionskinetik mussten die Ausgangssubstanzen nach verschiedenen Strukturprinzipien aufgebaut sein.
- Die Zersetzungsreaktionen sollten in einem experimentell gut erfassbaren Temperaturbereich zu eindeutig definierten stabilen festen Produkten führen. Zwischenprodukte mehrstufiger Reaktionen sollten ebenfalls stabil sein.

Feste anorganische Komplexverbindungen bieten ein breites Spektrum von Verbindungen an, die diesen Forderungen genügen. Als Vertreter von Verbindungen mit eindimensionalen bzw. "null-dimensionalen" Strukturelementen wurden kettenartig aufgebaute Diamin- bzw. aus molekularen Einheiten aufgebaute Tetramin-nickelrhodanidkomplexe mit Ammoniak und Pyridin als Liganden ausgewählt. Obschon aus vielen Publikationen [108-130] ihr generelles thermisches Verhalten bekannt war, bestanden nur teilweise strukturelle Daten sowie keine Resultate über Mechanismus und Kinetik der thermischen Zersetzungen von Einkristallen.

Als Vertreter einer Verbindung mit zweidimensionalem Strukturelement wurde schliesslich der schichtartig aufgebaute Diamminnickeltetracyanoplatinatkomplex in die kinetisch-mechanistischen Untersuchungen miteinbezogen.

2.9. Experimentelle Voraussetzungen für quantitative thermoanalytische Messungen

Quantitative thermoanalytische Messungen müssen unter eindeutig definierten, reproduzierbaren experimentellen Bedingungen durchgeführt werden. Dies erfordert einerseits die Kenntnis möglicher Einflüsse der Probenmenge, Probenform (Pulver oder Einkristalle) und Probenanordnung sowie äusserer Bedingungen (Druckverhältnisse, Atmosphäre, Temperaturverteilung, usw.) auf quantitative Bestimmungen [131-135], andererseits hochempfindliche Messapparaturen.

Eine Zielsetzung dieser Arbeit bestand darin, methodische und apparative Voraussetzungen zu entwerfen, die es erlauben, an einzelnen kleinen Einkristallen (Probengewicht unter einem Milligramm) definierter Stöchiometrie und Struktur quantitative Messungen durchzuführen.

3. DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN

3.1. Nickelrhodanid [136]

3.657 g (10 mMol) $[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (FLUKA AG, p.a.) und 1.944 g (20 mMol) KSCN (MERCK, p.a.) werden in 100 ml Methanol gelöst. Dabei fällt KClO_4 als weisser Niederschlag aus und wird abfiltriert. Die dunkelgrüne Lösung wird während 24 h bei -5°C stehen gelassen. Das restliche ausgefallene Kaliumperchlorat wird abfiltriert und die Lösung wird anschliessend bei 70°C im Trockenschrank eingedampft. Es fällt gelbbraunes mikrokristallines Nickelrhodanid aus.

Zur Darstellung von Einkristallen werden 1.748 g (10 mMol) $[\text{Ni}(\text{SCN})_2]$ und 2.377 g (10 mMol) $[\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (MERCK, p.a.) in 100 ml Wasser gelöst. Die Lösung wird anschliessend im Trockenschrank bei einer Temperatur von 95°C langsam eingedampft. Nach wenigen Tagen wachsen plättchenförmige Nickelrhodanid-Einkristalle, die isoliert, mit wenig kaltem Aceton gewaschen und bei 70°C getrocknet werden.

3.2. Diamminnickelrhodanid [137]

1.214 g (5 mMol) $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4]$ und 0.875 g (5 mMol) $[\text{Ni}(\text{SCN})_2]$ werden in einem Gemisch von 50 ml Methanol, 50 ml Ethanol und 100 ml Toluol gelöst. Die grüne Lösung wird bei $55 - 60^\circ\text{C}$ vorsichtig eingeengt und es wachsen dunkelblaue plättchenförmige Diamminnickelrhodanid-Einkristalle. Da sich die Verbindung unter Feuchtigkeitseinwirkung zersetzt, wird sie im Exsiccator über trockenem Calciumchlorid oder unter einem apolaren Lösungsmittel wie Hexan oder Toluol aufbewahrt.

3.3. Tetramminnickelrhodanid [136]

1.748 g (10 mMol) Nickelrhodanid werden in 30 ml konzentriertem Ammoniak gelöst. Die Lösung wird bei 5 - 10°C über konzentrierter Schwefelsäure im Exsiccator stehen gelassen. Durch das Verdampfen von überschüssigem Ammoniak wachsen tiefblaue, morphologisch nicht einheitlich ausgebildete Tetramminnickelrhodanid-Einkristalle. Sie werden abfiltriert, mit wenig kaltem Aceton und anschliessend mit Hexan oder Ether gewaschen und im Exsiccator über wasserfreiem Calciumchlorid aufbewahrt. Die Substanz lässt sich in Methanol bzw. Ethanol mit wenig zugesetztem konzentrierten Ammoniak umkristallisieren. Dadurch ist es möglich, Einkristalle bestimmter Ausbildungsformen zu züchten.

Tetramminnickelrhodanid zersetzt sich langsam an Luft unter Abgabe von Ammoniak.

3.4. Dipyridinnickelrhodanid [136]

2.455 g (5 mMol) $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]$ und 0.875 g (5 mMol) $[\text{Ni}(\text{SCN})_2]$ werden in einem Gemisch von 50 ml Methanol, 50 ml Ethanol und 100 ml Toluol gelöst. Die intensiv grün gefärbte Lösung wird im Trockenschrank bei 55 - 60°C langsam eingedampft. Nach einigen Tagen wachsen dunkelgrüne, monoklin-prismatische Dipyridinnickelrhodanid-Einkristalle. Sie werden abfiltriert, mit Aceton und Ether gewaschen und bei 40°C getrocknet. Einkristalline Substanz ist nicht feuchtigkeitsempfindlich, und sie zersetzt sich auch nach längerem Stehen an Luft nicht.

3.5. Tetrapyridinnickelrhodanid [136]

1.748 g (10 mMol) Nickelrhodanid werden in 200 ml Aceton gelöst. Dazu gibt man 3.16 g (40 mMol) Pyridin (FLUKA AG, p.a.) und rührt das Gemisch bei Raumtemperatur während zwei Stunden. Die blaue Lösung wird filtriert und bei Raumtemperatur langsam eingeeengt. Die nach mehreren Tagen entstandenen hellblauen Tetrapyridinnickelrhodanid-Kristalle werden abfiltriert, mit wenig Aceton und Ether gewaschen und im Exsiccator aufbewahrt. Durch Umkristallisation in Lösungsgemischen aus polaren und apolaren Solventien lassen sich Einkristalle unterschiedlicher morphologischer Typen züchten.

3.6. Diamminnickeltetracyanoplatinat

0.431 g (1 mMol) $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ (FLUKA AG, p.a.) werden bei Raumtemperatur in 50 ml Wasser gelöst. Durch Zugabe von 0.237 g (1 mMol) $[NiCl_2 \cdot 6H_2O]$ fällt hellblaues hydratisiertes Nickel-tetracyanoplatinat aus. Der Niederschlag wird abfiltriert und in verdünntem Ammoniak gelöst. Die blassviolette Lösung wird bei 50°C im Trockenschrank vorsichtig eingeeengt. Durch das Verdampfen von überschüssigem Ammoniak kristallisiert nach mehreren Tagen blassviolettetes Diamminnickeltetracyanoplatinat in Form von gekappten quadratischen Bipyramiden. Die Kristalle werden isoliert, mit Aceton gewaschen und bei 50°C getrocknet.

3.7. Nickeltetracyanoplatinat

Durch die thermische Zersetzung von Diamminnickeltetracyanoplatinat bei 250 - 300°C lässt sich reines Nickeltetracyanoplatinat als rotbraune mikrokristalline Substanz darstellen.

3.8. Elementaranalysen (C, H, N)

Verbindung	MG	%C _{ber.}	%C _{exp.}	%H _{ber.}	%H _{exp.}	%N _{ber.}	%N _{exp.}
[Ni(SCN) ₂]	174.87	13.74	13.66	-	-	16.02	16.07
[Ni(SCN) ₂ (NH ₃) ₂]	208.89	11.51	11.59	2.87	2.92	26.80	26.71
[Ni(SCN) ₂ (py) ₂]*	333.08	43.28	43.11	3.00	3.10	16.83	16.76
[Ni(SCN) ₂ (NH ₃) ₄]	242.91	9.89	10.14	4.98	4.89	34.58	33.92
[Ni(SCN) ₂ (py) ₄]*	491.28	53.70	53.64	4.07	3.92	17.08	16.94
[Ni{Pt(CN) ₄ }(NH ₃) ₂]	391.89	12.25	12.28	1.53	1.50	21.43	21.33
[Ni{Pt(CN) ₄ }]	357.87	13.42	13.52	-	-	15.66	16.10

Tab. 1: Mikroanalyseresultate der untersuchten Verbindungen

* (py) = (C₅H₅N)

4. STRUKTURELLE UNTERSUCHUNGEN

4.1. Experimentelles

Alle Pulver-Röntgendiagramme wurden auf einer Guinier-IV-Kamera FR 552 (mit Johansson-Monochromator) der Firma NONIUS, Delft/NL mit $\text{Cu K}\alpha_1$ -Strahlung aufgenommen und durch Beimengen von reinstem Kaliumchlorid (MERCK, p.a.) zur Probensubstanz geeicht. Zusätzlich wurden auf einer Gandolfi-Kamera zu Vergleichszwecken simulierte Pulver-Röntgendiagramme von Einkristallen der entsprechenden Verbindungen aufgenommen.

Die Vermessung der Röntgenfilme erfolgte auf einem optischen Ausmessgerät der Firma METTLER OPTICS AG, Greifensee/CH und die relativen Reflexintensitäten wurden mit Hilfe eines Mikrodensitometers MK III CS der Firma JOYCE-LOEBL bestimmt.

Die Verfeinerung der Gitterkonstanten wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Anwendung des Subprogramms PARAM aus dem Programmsystem XRAY [138] (CDC 6400/6500 - Rechenanlage der ETH Zürich) durchgeführt.

Einkristallaufnahmen erfolgten auf einer Weissenberg-Kamera (Firma NONIUS, Delft/NL) sowie auf Precession-Kameras nach Buerger (Firma NONIUS, Delft/NL bzw. Firma STOE & CIE., Darmstadt/D).

Die Vermessung der Reflexintensitäten für die Einkristallstrukturbestimmungen von Nickelrhodanid, Diamminnickelrhodanid sowie der "mittleren" oder "Average"-Struktur von Dipyridinnickelrhodanid [139] wurden auf einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer FACS-I der Firma PICKER INSTRUMENTS, Cleveland/USA ($\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung; pyrolytischer Graphit als Monochromatormaterial) mit gekoppelter PDP-8 Kleinrechneranlage durchgeführt.

Die Vermessung der Reflexintensitäten der Ueberstruktur von Di-pyridinnickelrhodanid erfolgte auf einem automatischen Vier-kreis-Diffraktometer der Firma SYNTEX/USA [139].

Alle Rechnungen zur Strukturbestimmung der obengenannten Verbindungen wurden unter Verwendung des von Schwarzenbach [140] erweiterten und auf das CDC 6400/6500 - Computersystem adaptierten Programms XRAY [138] ausgeführt.

Die perspektivischen Strukturdarstellungen wurden mit Hilfe der Programme ORTEP [141] und PLUTO [142] gezeichnet.

Die bei Bindungsabständen und Bindungswinkeln in Klammern beigefügten Ziffern entsprechen den Standardabweichungen der letzten angegebenen Stelle(n). Sie resultieren aus den letzten Zyklen der Kleinstquadrat-Verfeinerungen.

Tetramminnickelrhodanid [143,145] und Tetrapyridinnickelrhodanid [144,145] konnten anhand von vergleichenden Pulver- und Einkristall-Röntgenaufnahmen mit den in der Literatur beschriebenen Verbindungen identifiziert werden.

Vergleichende röntgenographische Untersuchungen zeigten schliesslich, dass Diamminnickeltetracyanoplatinat strukturell analog zu der in der Literatur beschriebenen Verbindung Diamminnickeltetracyanonniccolat [146] aufgebaut ist.

4.2. Pulver-Röntgendiagramme und Kristalldaten

In diesem Kapitel werden die aus Pulver-Röntgendiagrammen bestimmten d -Werte sowie deren relative Reflexintensitäten von Nickelrhodanid und Diamminnickelrhodanid angegeben.

Die Kristalldaten aller untersuchten Verbindungen sind tabellarisch aufgeführt.

Tab. 2: Pulver-Röntgendiagramm von $[\text{Ni}(\text{SCN})_2]$ ($\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung)

$d_{\text{exp.}}$	h	k	l	$d_{\text{ber.}}$	I/I_0
5.901	0	0	1	5.899	70
5.020	2	0	0	5.012	60
4.525	2	0	$\bar{1}$	4.523	87
3.417	1	1	0	3.411	30
3.089	1	1	$\bar{1}$	3.088	8
2.947	0	0	2	2.949	8
2.837	1	1	1	2.834	100
2.601	4	0	$\bar{1}$	2.594	50
2.513	4	0	0	2.506	3
2.464	3	1	$\bar{1}$	2.463	60
2.352	1	1	$\bar{2}$	2.349	16
2.268	2	0	2	2.270	50
2.132	1	1	2	2.129	32
2.120	3	1	$\bar{2}$	2.125	33
	3	1	1	2.115	
1.816	0	2	0	1.814	92
1.784	1	1	$\bar{3}$	1.782	4
1.758	5	1	0	1.755	42
1.737	0	2	1	1.734	12
1.729	3	1	$\bar{3}$	1.727	10

$d_{\text{exp.}}$	h	k	l	$d_{\text{ber.}}$	I/I_0
1.708	2	2	0	1.706	3
1.686	4	0	2	1.684	41
	2	2	$\bar{1}$	1.684	
1.677	2	0	3	1.673	5
1.546	0	2	2	1.545	3
	2	2	$\bar{2}$	1.544	
1.512	6	0	$\bar{3}$	1.508	2
1.501	6	0	1	1.497	2
1.477	0	0	4	1.475	15
1.418	2	2	2	1.417	20
1.384	7	1	$\bar{1}$	1.382	42
1.364	4	0	3	1.366	10
	5	1	2	1.363	
1.254	8	0	0	1.253	8
1.235	4	2	2	1.234	13
1.231	6	2	$\bar{2}$	1.231	13
1.168	1	3	1	1.168	7
1.160	3	1	4	1.160	10
1.158	6	2	$\bar{3}$	1.159	3

Tab. 3: Pulver-Röntgendiagramm von $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2]$ ($\text{CuK}\alpha_1$)

$d_{\text{exp.}}$	h	k	l	$d_{\text{ber.}}$	I/I_0
5.782	1	1	0	5.778	76
5.453	0	0	1	5.473	36
4.414	1	1	$\bar{1}$	4.413	85
4.001	0	2	0	3.996	98

$d_{exp.}$	h	k	l	$d_{ber.}$	I/I_o
3.872	2	0	$\bar{1}$	3.875	75
3.645	1	1	1	3.644	8
3.228	0	2	1	3.227	10
2.957	2	0	1	2.955	100
2.887	2	2	0	2.889	27
2.779	2	2	$\bar{1}$	2.782	5
2.738	0	0	2	2.737	11
2.638	3	1	0	2.633	98
2.544	1	3	0	2.538	25
2.372	2	2	1	2.376	40
2.302	1	1	2	2.309	28
2.205	2	2	$\bar{2}$	2.206	55
2.168	3	1	1	2.164	43
2.099	4	0	0	2.092	11
2.043	2	0	2	2.047	7
2.006	0	4	0	1.998	17
1.828	0	0	3	1.825	15
1.806	2	4	0	1.803	26
1.788	1	3	2	1.788	12
1.742	4	2	$\bar{2}$	1.744	11
1.724	3	1	$\bar{3}$	1.723	6
1.714	3	3	1	1.718	13
1.659	0	2	3	1.660	11
1.649	1	1	3	1.653	12
1.606	5	1	$\bar{2}$	1.608	14
1.531	1	5	$\bar{2}$	1.530	4
1.487	1	5	1	1.489	8
1.405	6	0	$\bar{2}$	1.408	14
1.372	0	0	4	1.368	16
1.330	0	6	0	1.332	9

Verbindung	$[\text{Ni}(\text{SCN})_2]$	$[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2]$	$[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{py})_2]$	$[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{py})_2]^*$
Farbe der Kristalle	gelb	dunkelblau	dunkelgrün	dunkelgrün
Symmetrie	monoklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$C2/m$	$C2/m$	$(C2/m)$	$P1$ oder $P\bar{1}$
Gitterkonstanten in $\text{\AA}$ und $[\text{\AA}]^3$ sowie $[\text{\AA}]^3$ sowie $[\text{\AA}]^3$	$a = 10.476$ (7)	$a = 8.698$ (5)	$a = 9.020$ (5)	$a = 8.516$ (2)
	$b = 3.628$ (2)	$b = 7.991$ (4)	$b = 14.495$ (6)	$b = 8.777$ (2)
	$c = 6.165$ (5)	$c = 5.619$ (3)	$c = 5.573$ (4)	$c = 15.365$ (3)
	$\beta = 106.89$ (9)	$\beta = 105.91$ (9)	$\beta = 110.94$ (8)	$\alpha = 92.54$ (2)
	$V = 224.17$ (1)	$V = 375.59$ (1)	$V = 680.56$ (2)	$\beta = 96.57$ (2)
Z	2	2	2	$\gamma = 114.91$ (2)
Dichte: $\rho_{\text{ber.}}$ $[\text{g/cm}^3]$ $\rho_{\text{exp.}}$	2.59	1.85	1.62	$V = 1029.12$ (2)
	2.56	1.84	1.61	

Tab. 4a: Kristalldaten der Verbindungen $[\text{Ni}(\text{SCN})_2]$, $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2]$ sowie von $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{py})_2]$

* Die Kristalldaten der Ueberstruktur von $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{py})_2]$ mit trikliner Symmetrie wurden auf einem SYNTAX-Vierkreis-Diffraktometer vermessen und verfeinert

Verbindung	$[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4]^+$	$[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{py})_4]^+$	$[\text{Ni}(\text{Pt}(\text{CN})_4)(\text{NH}_3)_2]$	$[\text{Ni}(\text{Pt}(\text{CN})_4)\text{NH}_3)_2]$
Farbe der Kristalle	dunkelblau	blau	blassviolett	braunrot
Symmetrie	monoklin	monoklin	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe	C2/m	Cc	**	**
Gitterkonstanten in Å und $[\text{Å}]^3$ sowie $[\text{Å}]^3$	a = 11.48 b = 8.20 c = 5.69 β = 105.0 V = 515.0	a = 12.55 b = 12.90 c = 16.50 β = 118.5 V = 2363.0	a = 7.397 (3) c = 17.191 (9) V = 940.61 (1)	a = 7.227 (5) c = 13.733 (24) V = 717.27 (3)
Z	2	4	4	4
Dichte: $\rho_{\text{ber.}}$ $[\text{g/cm}^3]$ $\rho_{\text{exp.}}$	1.57 1.55	1.39 1.38	2.77	3.32

Tab. 4b: Kristalldaten der Verbindungen $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4]^+$, $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{py})_4]^+$ sowie $[\text{Ni}(\text{Pt}(\text{CN})_4)(\text{NH}_3)_2]$ und $[\text{Ni}(\text{Pt}(\text{CN})_4)]$

* Daten aus der Literatur ** Raumgruppe nicht eindeutig festgelegt

4.3. Strukturbestimmung und Strukturverfeinerung der Verbindungen $[\text{Ni}(\text{SCN})_2]$ sowie $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2]$

In den nachfolgenden Tabellen sind die experimentellen Daten der Einkristallstrukturbestimmungen von Nickelrhodanid sowie Diamminnickelrhodanid zusammengefasst.

Verbindung	$[\text{Ni}(\text{SCN})_2]$	$[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2]$
Dimensionen der vermessenen Kristalle	$0.21 \times 0.26 \times 0.04$ [mm]	$0.18 \times 0.12 \times 0.05$ [mm]
2 θ -Scan-Breite	2.2°	1.8°
Stationäre Untergrundmessung	20 sec	20 sec
2 θ -Messbereich	$2 - 80^\circ$	$2 - 60^\circ$
Anzahl Standardreflexe	3	3
Anzahl vermessener Reflexe	1911	2174
Anzahl beobachteter unabhängiger Reflexe	778 $I \geq 3\sigma$	589 $I \geq 3\sigma$
Anzahl nicht beobachteter unabhängiger Reflexe	59	37

Tab. 5: Experimentelle Daten der Einkristallstrukturbestimmungen von Nickelrhodanid und Diamminnickelrhodanid

Verbindung	$[\text{Ni}(\text{SCN})_2]$	$[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2]$
Atomformfaktoren für F_c -Berechnungen [147]	$\text{Ni}^{\text{O}}, \text{S}^{\text{O}}, \text{C}^{\text{O}}, \text{N}^{\text{O}}$	$\text{Ni}^{\text{O}}, \text{S}^{\text{O}}, \text{C}^{\text{O}}, \text{N}^{\text{O}}$
Maximale Anzahl gleichzeitig variierter freier Parameter	23	29
Lineare Absorptionskoeffizienten (MoK α)	$\mu = 50.1 \text{ cm}^{-1}$	$\mu = 30.3 \text{ cm}^{-1}$
R	0.040	0.024
R (gewichtet)	0.037	0.016

Tab. 6: Angaben betreffend Strukturbestimmung und Strukturverfeinerung von Nickelrhodanid sowie Diamminnickelrhodanid

Anhand einer dreidimensionalen Pattersonsynthese wurden die Lagen der Schweratome bestimmt (vergl. Tab. 7 bzw. 10).

Die Lageparameter der übrigen Atome wurden aus den Differenz-Fouriersynthesen ermittelt und in die Kleinstquadrate-Verfeinerungen miteinbezogen.

Bei der abschliessenden Vollmatrix-Verfeinerung wurden für alle Atome (ausser den Wasserstoffatomen der Verbindung Diamminnickelrhodanid) anisotrope Temperaturfaktoren eingesetzt.

Durch Minimalisierung der Funktion

$$\sum w(|F_{\text{exp.}}| - |F_{\text{ber.}}|)^2 \quad (19)$$

wobei: $w = [\sigma^2(F_{\text{exp.}})]^{-1} \quad (20)$

ergibt sich der gewichtete Zuverlässigkeitsfaktor R_w :

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum w (|F_{\text{exp.}}| - |F_{\text{ber.}}|)^2}{\sum w F_{\text{exp.}}^2}} \quad (21)$$

Der Zuverlässigkeitsindex R ist definiert als

$$R = \frac{\sum ||F_{\text{exp.}}| - |F_{\text{ber.}}||}{\sum |F_{\text{exp.}}|} \quad (22)$$

summiert über alle F_{hkl} .

Die in Tab. 7 bzw. 11 aufgeführten Koeffizienten U_{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren sind folgendermassen definiert:

$$\exp[-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^{*}b^{*} + 2U_{13}hla^{*}c^{*} + 2U_{23}k\ell b^{*}c^{*})] \quad (24)$$

Die in Tab. 7 bzw. 11 bei den Koeffizienten U_{ij} in Klammern beigefügten Ziffern entsprechen den Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle(n).

4.4. Diskussion der Strukturen

4.4.1. Die Struktur von Nickelrhodanid

Aus der Einkristallstrukturbestimmung ergeben sich nach abgeschlossener Verfeinerung folgende Atomlageparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren:

Atom	Ni	S	C	N
Lage	2a	4i	4i	4i
x	0	0.3815 (1)	0.2350 (4)	0.1347 (4)
y	0	0	0	0
z	0	0.7362 (2)	0.7870 (7)	0.8282 (6)
U_{11}^*	0.98 (4)	1.16 (6)	1.46 (19)	1.46 (17)
U_{22}^*	1.23 (4)	1.54 (6)	1.19 (18)	1.47 (17)
U_{33}^*	2.11 (4)	2.02 (5)	1.92 (18)	2.52 (18)
U_{12}^*	0	0	0	0
U_{13}^*	0.92 (3)	0.90 (5)	0.78 (15)	0.96 (15)
U_{23}^*	0	0	0	0

Tab. 7: Atomlageparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren von Nickelrhodanid

* U_{ij} in $\text{\AA}^2 \cdot 10^2$

Aus den Atomlageparametern liessen sich die in Tab. 8 und 9 aufgeführten interatomaren Abstände und Bindungswinkel berechnen.

Bindung	[Å]
Ni - Ni (S - Brücke)	3.628 (2)
Ni - Ni (SCN ⁻ - Brücke)	5.543 (7)
Ni - S	2.511 (1)
Ni - N	1.995 (4)
N - C	1.151 (6)
C - S	1.653 (5)

Tab. 8: Interatomare Abstände in $[\text{Ni}(\text{SCN})_2]$

Bindungswinkel	[°]
< Ni - S - C	100.89 (10)
< Ni - N - C	161.70 (32)
< S - C - N	178.23 (36)
< S - Ni - N	87.09 (8)
< Ni - S - N	100.40 (7)
< Ni - S - Ni	92.51 (6)
< S - Ni - S	92.51 (5)
< S - Ni - S	180.00
< N - Ni - N	180.00

Tab. 9: Bindungswinkel in $[\text{Ni}(\text{SCN})_2]$

Nickelrhodanid ist aus unendlichen Schichten (001) aufgebaut. Darin weisen die Nickelatome eine Oktaeder-Koordination auf: Vier Schwefelatome sind in einer schwach verzerrten quadratisch-planaren Anordnung mit interatomaren Abständen von je $2.511 \text{ \AA}$ an das Metallatom koordiniert. Die Stickstoffatome besetzen die beiden übrigen Koordinationsstellen in trans-Stellung. Die Abstände Ni-N betragen $1.995 \text{ \AA}$.

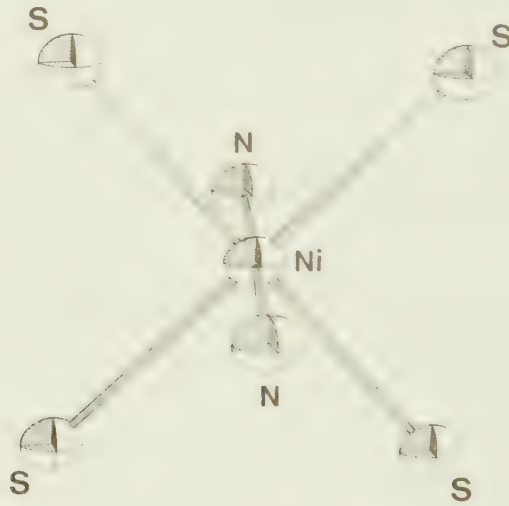


Abb. 2: Die oktaedrische Umgebung von Nickel in Nickelrhodanid

Durch die Bindung zum Kohlenstoffatom ($S-C = 1.653 \text{ \AA}$) und zwei Bindungen zu Metallatomen ergibt sich für das Schwefelatom eine Dreierkoordination. Der Winkel zwischen den Ni-S-Ni- und Ni-S-C-Ebenen ergibt für das Schwefelatom eine (theoretische) sp^3 -Hybridisierung, d.h. unter Berücksichtigung eines mit zwei Elektronen besetzten nichtbindenden Hybridorbitals ergibt sich für das Schwefelatom eine verzerrt-tetraedrische Umgebung.

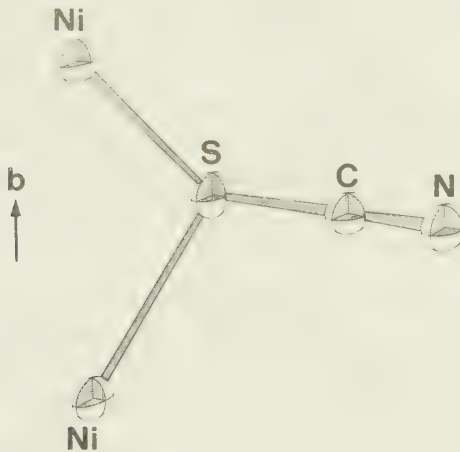


Abb. 3: Die dreifache Koordination des Schwefelatoms in Nickelrhodanid

Die Rhodanidgruppe als Ganzes weist ebenfalls eine Dreierkoordination auf (zwei S-Ni-Bindungen sowie eine N-Ni-Bindung). Sie ist nahezu linear ($\angle S-C-N = 178.23^\circ$). Der Winkel Ni-N-C weicht jedoch unerwartet stark von 180° ab (gemessener Wert: 161.70°).

Dreifach koordinierte Rhodanidliganden wurden auch in der Struktur von Cadmiumrhodanid [148,149] gefunden. Im Gegensatz zu den einheitlichen Ni-S-Abständen ($2.511 \text{ \AA}$) wurden für die Cd-S-Abstände Werte von 2.71, 2.77, 2.78 sowie $2.80 \text{ \AA}$ berechnet.

In Uebergangsmetallrhodaniden ($M = \text{Fe, Mn}$) sowie dem Hemihydrat von Kobaltrhodanid konnte anhand spektroskopischer und magnetischer Messungen [150] eine durch vier M-S- und zwei M-N-Bindungen aufgebaute oktaedrische Metallkoordination bestimmt werden. Auch in diesen Verbindungen ist das Schwefelatom dreifach koordiniert.

In Kupfer(I)-Rhodanid [151] liess sich für das Schwefelatom eine tetraedrische Viererkoordination mit Cu-S-Abständen zwischen 2.34 und $2.37 \text{ \AA}$ nachweisen, d.h. die Rhodanidgruppe ist durch drei Cu-S-Bindungen und eine Cu-N-Bindung ebenfalls vierfach koordiniert.

Einkristallstrukturbestimmungen an $[\text{Se}(\text{SCN})_2]$ [152,153] sowie an Alkalimetallrhodaniden ergaben, dass der Rhodanidschwefel in diesen Verbindungen nur noch eine Bindung zum entsprechenden Metallatom eingeht.

Der Vergleich zwischen den obengenannten Metallrhodaniden zeigt, dass die in Nickelrhodanid beobachtete nicht-planare Dreierkoordination des Schwefelatoms kein Einzelfall darstellt.

Die Nickelatome sind über $>\text{Ni}<\overset{\text{S}}{\text{S}}>\text{Ni}<-$ Brücken in Richtung [010] zu unendlichen Ketten verknüpft.

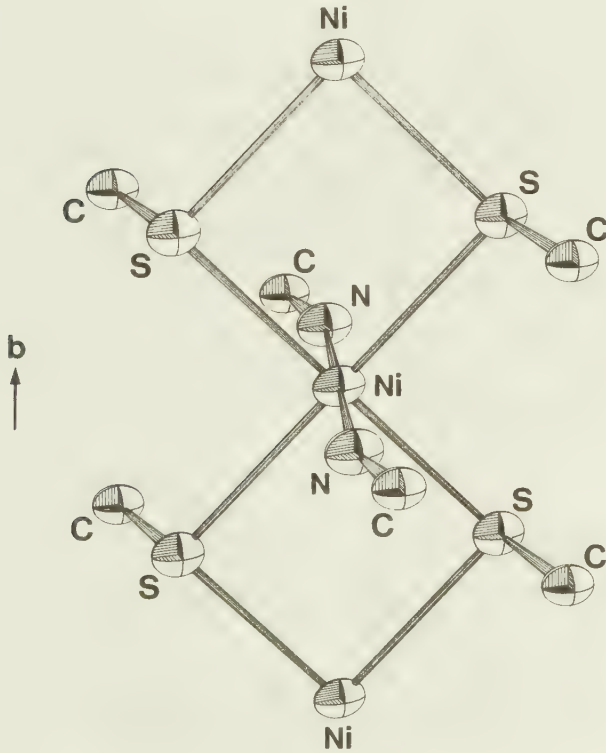


Abb. 4: Durch $>\text{Ni}<\overset{\text{S}}{\text{S}}>\text{Ni}<-$ Brücken verknüpfte
Nickelatome in Nickelrhodanid

Als Folge der Verbrückung der Nickelatome über $\text{Ni} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{Ni}$ einerseits und $\text{Ni} \begin{smallmatrix} \text{SCN} \\ \text{NCS} \end{smallmatrix} \text{Ni}$ andererseits werden unendliche Schichten (001) gebildet.

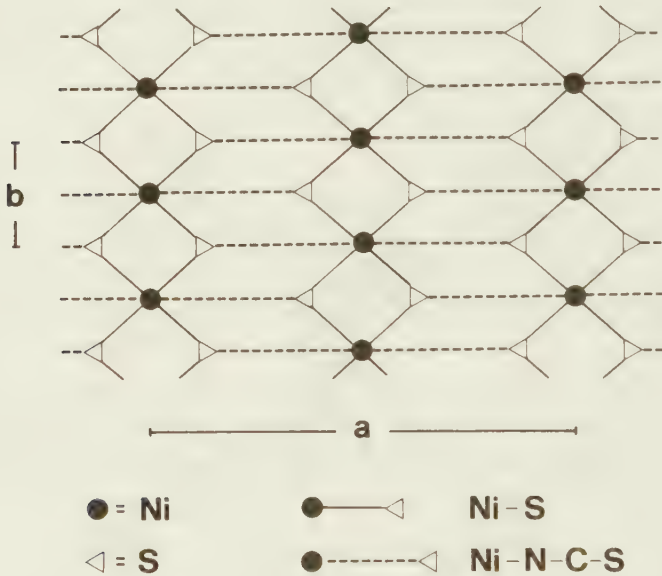


Abb. 5: Schematische Darstellung der unendlichen $[\text{Ni}(\text{SCN})_2]$ -Schichten in Nickelrhodanid (Projektion $\perp$ (001))

Nickelrhodanid-Einkristalle weisen in Uebereinstimmung mit dem schichtartigen strukturellen Aufbau eine gute Spaltbarkeit parallel (001) auf.

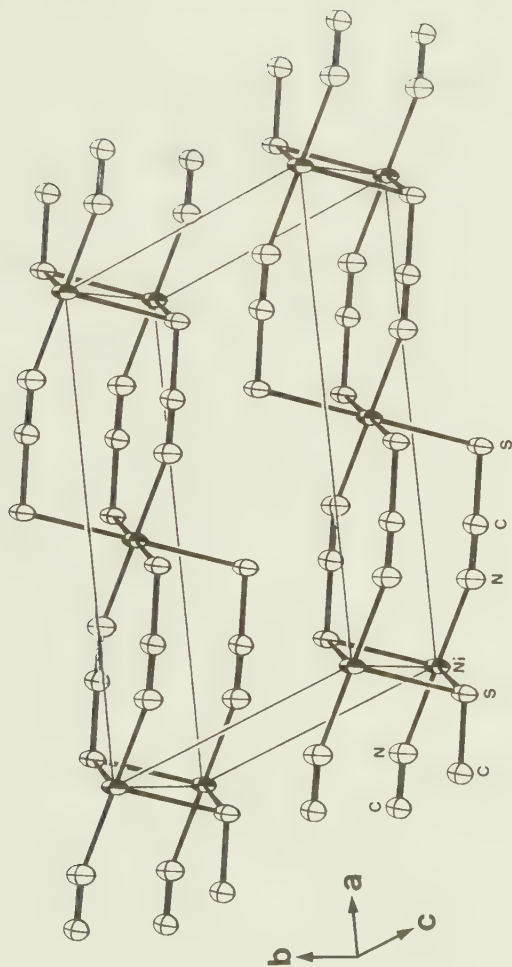


Abb. 6: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von Nickelrhodanid

4.4.2. Die Struktur von Diamminnickelrhodanid

Die aus der Einkristallstrukturbestimmung resultierenden Atomlageparameter von Diamminnickelrhodanid sind in Tab. 10 zusammengefasst.

Atom	Lage	x	y	z
Ni	2a	0	0	0
S	4i	0.2601 (1)	0	0.3496 (1)
C	4i	0.1911 (3)	0	0.5929 (4)
N(SCN)	4i	0.1435 (3)	0	0.7644 (3)
N(NH ₃)	4g	0	0.2604 (3)	0
H(1)*	8j	0.1010	0.2930	0.0320
H(2)*	8j	0.9557	0.2930	0.1190
H(3)*	8j	0.9425	0.2930	0.8480

Tab. 10: Atomlageparameter in Diamminnickelrhodanid

* Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden unter der Annahme einer tetraedrischen Umgebung des Ammoniak-Stickstoffs berechnet. Die Orientierung des Tetraeders wurde anhand der Peakmaxima in der Differenz-Fouriersynthese festgelegt. Als Folge der gewählten zentrosymmetrischen Raumgruppe resultieren drei Wasserstoffpositionen in der achtzähligen allgemeinen Lage 8j mit Populationsparametern von je 0.5. Dadurch ergeben sich zwei symmetrieverknüpfte Anordnungen NH(1)H(2)H(3) und NH(1)'H(2)'H(3)'.

Nach der vollständigen Verfeinerung ergaben sich für Ni, S, C, N(SCN) und N(NH₃) die in Tab. 11 aufgeführten Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren.

Atom	Ni	S	C	N(SCN)	N(NH ₃)
U ₁₁	2.90 (3)	2.96 (4)	2.25 (12)	3.06 (12)	4.06 (12)
U ₂₂	3.03 (3)	5.81 (6)	3.44 (15)	4.94 (15)	3.64 (14)
U ₃₃	2.03 (3)	2.69 (3)	2.43 (10)	2.51 (9)	4.73 (12)
U ₁₂	0	0	0	0	0
U ₁₃	1.11 (1)	1.39 (3)	0.35 (10)	0.81 (9)	1.33 (10)
U ₂₃	0	0	0	0	0

Tab. 11: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren von Ni, S, C, N(SCN) und N(NH₃) in Diamminnickelrhodanid (U_{ij} in [Å]² · 10²)

Die aus den Atomlageparametern berechneten interatomaren Abstände und Bindungswinkel sind in den Tab. 12 bzw. 13 zusammengefasst.

Bindung	[Å]
Ni - Ni (SCN-Brücke)	5.619 (3)
Ni - S	2.557 (1)
Ni - N(SCN)	2.054 (2)
Ni - N(NH ₃)	2.081 (2)
S - C	1.637 (3)

Fortsetzung siehe S. 52

Bindung	[Å]
C - N(SCN)	1.148 ()
N(NH ₃) - H(1)	0.886
N(NH ₃) - H(2)	0.897
N(NH ₃) - H(3)	0.902

Tab. 12: Interatomare Abstände in Diamminnickelrhodanid

Bindungswinkel	[°]
S - Ni - N(NH ₃)	90.00
S - Ni - S	180.00
N(NH ₃) - Ni - N(NH ₃)	180.00
N(SCN) - Ni - N(SCN)	180.00
S - Ni - N(SCN)	85.94 (5)
N(SCN) - Ni - N(NH ₃)	90.00
Ni - S - C	101.08 (8)
S - C - N(SCN)	179.68 (20)
Ni - N(SCN) - C	164.54 (17)
Ni - N(NH ₃) - H(1)	107.12 (14)
Ni - N(NH ₃) - H(2)	106.90 (13)
Ni - N(NH ₃) - H(3)	106.81 (13)

Tab. 13: Bindungswinkel in Diamminnickelrhodanid

Aus der Einkristallstrukturbestimmung von Diamminnickelrhodanid ergibt sich für die Metallatome eine oktaedrische Koordination: Zwei Ni-N(SCN)-Bindungen (trans), zwei Ni-N(NH₃)-Bindungen (trans) und zwei Ni-S-Bindungen (ebenfalls trans).

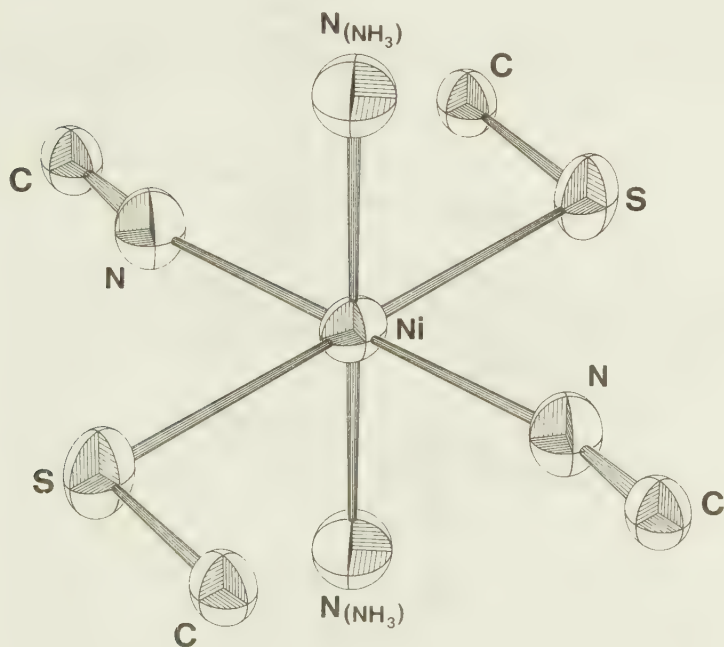


Abb. 7: Perspektivische Darstellung der oktaedrischen Umgebung des Nickelatoms in Diamminnickelrhodanid

Die interatomaren Abstände Ni-N(SCN) (2.054 Å) und Ni-S (2.557 Å) sowie die interatomaren Abstände innerhalb der Rhodanidgruppe sind mit den für die Verbindung [Ni(SCN)₂] gefundenen Werten vergleichbar.

In Analogie zu Nickelrhodanid werden die Nickelatome über Rhodanid zu unendlichen $\text{Ni} \begin{smallmatrix} \text{SCN} \\ \text{NCS} \end{smallmatrix} \text{Ni}$ -Ketten [001] verbrückt, die in sich selber die stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindung repräsentieren (vergl. Abb. 8).

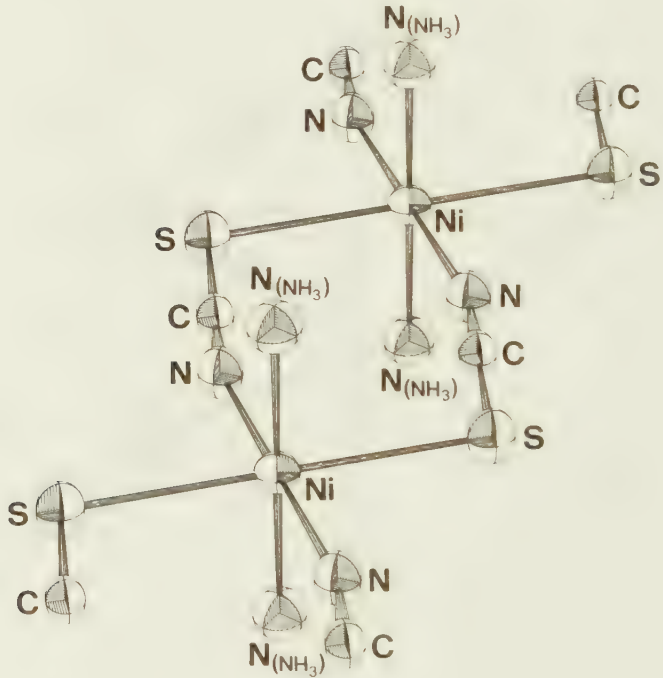


Abb. 8: Ausschnitt aus einer $\text{Ni} \begin{smallmatrix} \text{SCN} \\ \text{NCS} \end{smallmatrix} \text{Ni}$ -Kette [001] in Diamminnickelrhodanid

Aehnliche Metallkoordinationen beobachtet man in Rhodanid-Komplexen zweiwertiger Metalle wie $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2]$ [154,155] sowie Verbindungen des Typs $[\text{M}(\text{SCN})_2(\text{ROH})_2]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{ROH} = \text{Methanol}, \text{Ethanol}$) [150] und $[\text{Pb}(\text{SCN})_2\text{M}(\text{SCN})_2\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{L}_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$; $\text{L} = \text{Alkohole}, \text{Amine}, \text{Phosphine}, \text{usw.}$) [156].

Die dreidimensionale Anordnung der parallel verlaufenden Nickel-rhodanid-Ketten [001] ist in Abb. 9 schematisch dargestellt.

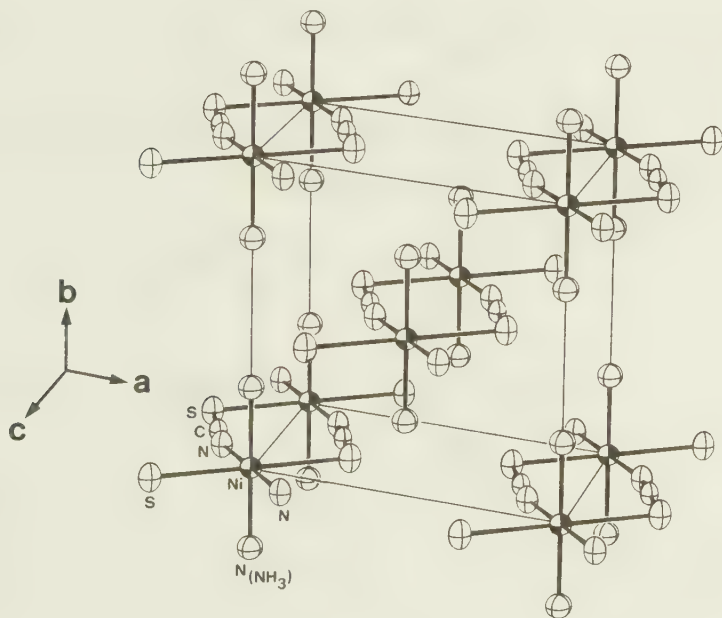


Abb. 9: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von Diamminnickelrhodanid mit parallel verlaufenden Ketten [001]

4.4.3. Die Struktur von Dipyridinnickelrhodanid

Dipyridinnickelrhodanid weist eine zum Diamminkomplex analoge Struktur auf: Die Nickelatome sind über Rhodanid-Brücken zu unendlichen Ketten verknüpft und die Pyridin-Liganden sind durch Ni-N(py)-Bindungen (py = C_5H_5N) an die Metallatome koordiniert.

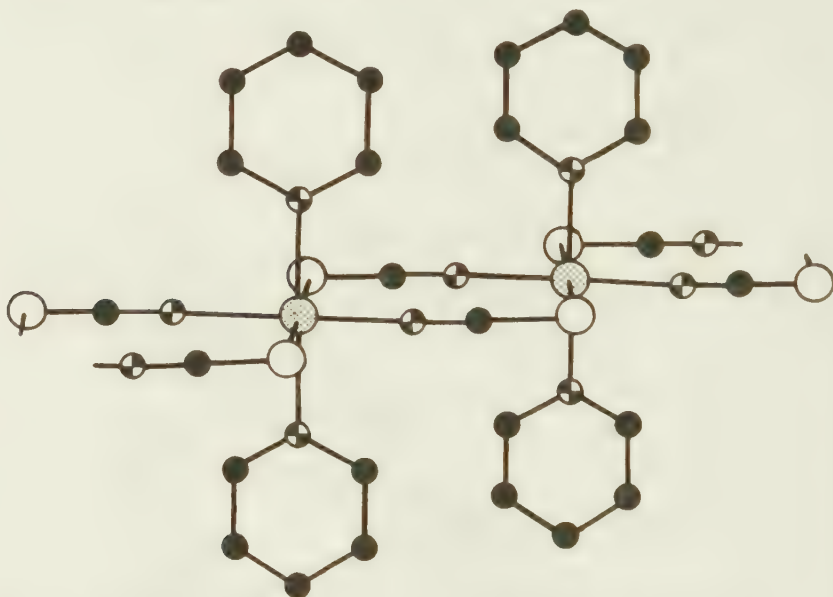


Abb. 10: Ausschnitt aus einer Rhodanid-Kette von Dipyridinnickelrhodanid

(Die Wasserstoffatome der Pyridin-Liganden sind nicht gezeichnet)



In erster Näherung lässt sich eine "gemittelte" oder "Average"-Struktur mit monokliner Elementarzelle definieren, in der die Kohlenstoffatome der Pyridin-Liganden in ortho- bzw. meta-Stellung zum Stickstoffatom keine festen Positionen besetzen, d.h. dass in dieser "Average"-Struktur die Torsion der Pyridinringe um die Ni-N(py)-Bindung nicht festgelegt ist.

Unter Berücksichtigung der Torsionswinkel der Pyridinringe muss jedoch eine Ueberstruktur mit trikliner Elementarzelle ($Z = 3$) angenommen werden.

Die Einkristallstrukturbestimmungen von "Average"- und Ueberstruktur konnten nicht vollständig verfeinert werden, da die zur Verfügung stehenden Kristalle in Bezug auf die Anordnung der Pyridin-Liganden Unordnungsphänomene aufwiesen. Aus diesem Grund werden in den Tabellen keine Standardabweichungen angegeben.

Möglicherweise lässt sich die Anordnung der Pyridinringe durch eine Tieftemperatur-Einkristallstrukturbestimmung eindeutig festlegen.

a) "Average"-Struktur von Dipyridinnickelrhodanid

Aus einer ersten Einkristallstrukturbestimmung konnten die Atomlageparameter von Nickel aus der dreidimensionalen Pattersonsynthese berechnet werden. Die anschliessend durchgeführte Differenz-Fouriersynthese ermöglichte die Bestimmung der Atomlageparameter von S, C(SCN), N(SCN) sowie N(py). Die Positionen der Pyridinkohlenstoff- und Pyridinwasserstoffatome waren nicht eindeutig lokalisierbar.

Die Atomlageparameter der gesicherten Positionen von Ni, S, C(SCN), N(SCN) und N(py) sind in Tab. 14 zusammengefasst.

Atom	x	y	z
Ni	0	0	0
S	0.2587	0	0.3867
C(SCN)	0.1886	0	0.6195
N(SCN)	0.1374	0	0.7805
N(py)	0	0.1466	0

Tab. 14: Atomlageparameter der "Average"-
Struktur von Dipyridinnickelrhodanid

Aus den Atomlageparametern liessen sich die in Tab. 15 aufgeführten interatomaren Abstände berechnen.

Bindung	[Å]
Ni - S	2.558
Ni - N(SCN)	2.034
Ni - N (py)	2.125
Ni - Ni (SCN-Brücke)	5.573
S - C(SCN)	1.636
C(SCN) - N(SCN)	1.148

Tab. 15: Interatomare Abstände in der
"Average"-Struktur von Dipyridin-
nickelrhodanid

Der Vergleich zwischen den Strukturen von Diamminnickelrhodanid und Dipyridinnickelrhodanid ergibt, dass die interatomaren Abstände sowie die Bindungswinkel der Metallkoordinationen sowie der $\text{>Ni} \begin{smallmatrix} \text{SCN} \\ \text{NCS} \end{smallmatrix} \text{<Ni}<$ - Ketten [001] praktisch identisch sind.

Die von Poraj-Koshits und Tishchenko [157] untersuchten Komplexe $[\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{py})_2]$ und $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{py})_2]$ weisen zum Dipyridinnickelrhodanid analoge Strukturen auf. Die Autoren führten jedoch keine vollständige Strukturbestimmung durch, d.h. aus ihrer Arbeit gehen keine eindeutigen Angaben über die Torsion der Pyridinringe um die M-N(py)-Bindung hervor.

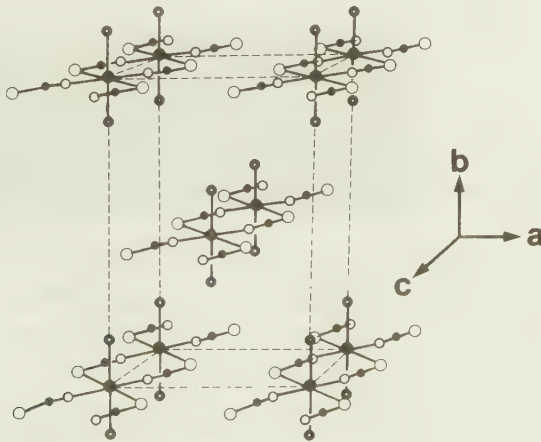
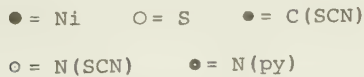


Abb. 11: Schematische Darstellung der monoklinen Elementarzelle von Dipyridinnickelrhodanid ("Average"-Struktur)



Für die Interpretation des strukturellen Reaktionsmechanismus' der thermischen Zersetzung von einkristallinem Dipyridinnickelrhodanid (Kap. 6.2.2.) wird die "Average"-Struktur verwendet.

b) Die Ueberstruktur von Dipyridinnickelrhodanid

Aufgrund der Probleme, die bei der Verfeinerung der "Average"-Struktur auftraten, wurden sehr lang belichtete Weissenberg-Drehkristallaufnahmen (70 h) angefertigt, um durch eine mögliche Ueberstruktur erzeugte Reflexe zu finden.

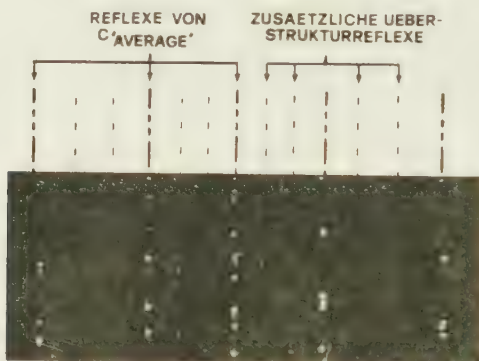


Abb. 12: Drehkristallaufnahme (Weissenberg, $\text{CuK}\alpha$) um $[001]$ der "Average"-Struktur von Dipyridinnickelrhodanid

Die zusätzlich auftretenden Ueberstrukturreflexe zwingen zu einer Verdreifachung der c ("Average")-Achse.

Mittels Einkristallaufnahmen auf einer Precession-Kamera liess sich eine triklone Elementarzelle bestimmen, deren Körperdiagonale der dreifachen c ("Average")-Achse entspricht.

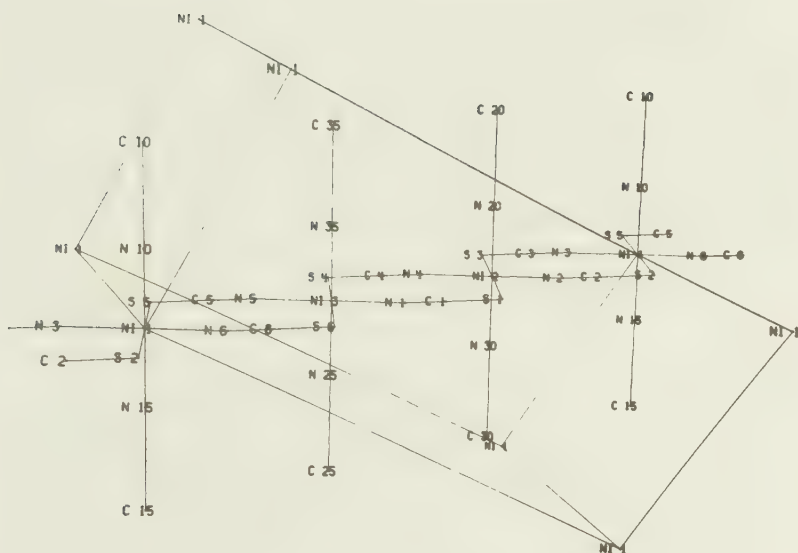


Abb. 13: Triklone Elementarzelle von Dipyridinnickelrhodanid

Die Ueberstruktur wurde nicht vollständig verfeinert, d.h. die Rechnungen wurden bei einem R-Wert von 0.09 abgebrochen. Interatomare Abstände und Bindungswinkel sind mit den Daten der "Average"-Struktur identisch. Die Metallatomlagen besetzen die mit den in Tab. 16 aufgeführten Atomlageparametern definierten Positionen.

Atom	x	y	z
Ni(1)	0	0	0
Ni(2)	0.333	0.333	0.333
Ni(3)	0.667	0.667	0.667

Tab. 16: Atomlageparameter von Nickel in der Ueberstruktur von $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{py})_2]$

4.4.4. Die Strukturen von Diamminnickeltetracyanoplatinat und Nickeltetracyanoplatinat

Charakteristisches Strukturelement dieser Verbindungen sind die aus $[\text{Ni}\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$ -Einheiten aufgebauten Schichten.

Im Diamminkomplex weist Nickel eine oktaedrische, Platin eine quadratisch-planare Umgebung auf.

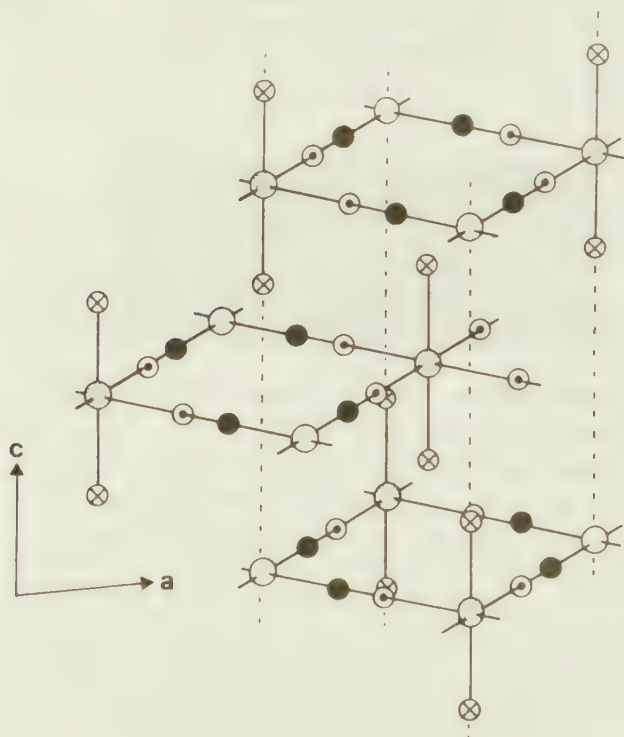


Abb. 14: Ausschnitt aus der Struktur von Diamminnickeltetracyanoplatinat

⊙ = Ni, ○ = Pt, ● = C, ⊙ = N(CN), ⊗ = N(NH₃)

Pulver-Röntgendiagramme und Einkristallaufnahmen von Diamminnickeltetracyanoplatinat können tetragonal indiziert werden. Die Raumgruppe liess sich anhand der vorliegenden röntgenographischen Untersuchungen nicht eindeutig bestimmen. Eine (vorgesehene) Einkristallstrukturbestimmung könnte eine Festlegung der Raumgruppe erlauben.

Für die analoge Verbindung $[\text{Ni}\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}(\text{NH}_3)_2]$ postulieren Rae und Maslen [146] die Raumgruppe $I 4_1/\text{amd}$. In ihrer Arbeit weisen sie jedoch darauf hin, dass diese Raumgruppe nicht als gesichert betrachtet werden kann.

Vorläufige röntgenographische Untersuchungen an mikrokristallinem $[\text{Ni}\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$ ergeben, dass in Analogie zur Verbindung $[\text{Ni}(\text{CN})_2]$ [158,159] eine tetragonale Elementarzelle vorliegt.

In Tab. 17 sind die vergleichbaren Zellkonstanten und Schichtabstände von $[\text{Ni}(\text{CN})_2]$ und $[\text{Ni}\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$ zusammengefasst:

Verbindung	$[\text{Ni}(\text{CN})_2]^*$	$[\text{Ni}\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$
a	6.83 (10) Å	7.227 (8) Å
c**	6.39 (10) Å	13.733 (24) Å
Schichtabstand	3.19 (= c/2)	3.44 (= c/4)

Tab. 17: Tetragonale Zellkonstanten und Schichtabstände von $[\text{Ni}(\text{CN})_2]$ und $[\text{Ni}\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$

* Für $[\text{Ni}(\text{CN})_2]$ sind die von W. Bachmann [159] berechneten kristallographischen Daten aufgeführt

** Die Zelle von $[\text{Ni}\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$ ist in c-Richtung gegenüber derjenigen von $[\text{Ni}(\text{CN})_2]$ verdoppelt

Für Nickelteracyanoplatinat kann eine zum entsprechenden Diamminkomplex analoge Schichtabfolge erwartet werden. Aus den Untersuchungen der thermischen Zersetzung des Diamminkomplexes geht hervor, dass der schichtartige Aufbau für den strukturellen Mechanismus verantwortlich ist, d.h. die Schichten bleiben im Produkt erhalten (vergl. Kap. 6.3.).



Abb. 15: Wahrscheinliche tetragonale
Elementarzelle von $[\text{Ni}\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$

● = Ni ○ = Pt

----- = Cyanid-Brücken

4.4.5. Die Strukturen von Tetramminnickelrhodanid und Tetrapyridinnickelrhodanid

Die Verbindungen $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4]$ [143,145] und $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{py})_4]$ [144,145] sind aus molekularen Einheiten aufgebaut. Durch zwei Ni-N(SCN)-Bindungen (trans) sowie vier in einer Ebene liegende Ni-N(Aminligand)-Bindungen ergibt sich für die Nickelatome eine oktaedrische Umgebung.

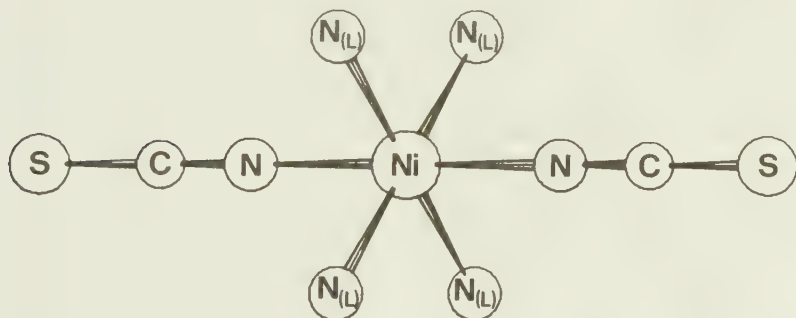


Abb. 16: Oktaedrische Koordination des Nickelatoms in $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4]$ bzw. $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{py})_4]$

$\text{N}_{(\text{L})} = \text{N}(\text{NH}_3)$ bzw. $\text{N}(\text{py})$

Die interatomaren Abstände Ni-N(SCN) und Ni-N(Aminligand) liegen in beiden Komplexen zwischen 2.03 und 2.17 Å.

Tetrapyridinnickelrhodanid weist in Analogie zum Tetramminkomplex eine monokline flächenzentrierte Elementarzelle auf (vergl. Abb. 17). Bedingt durch die Grösse der Pyridinliganden ist die Packung der molekularen Einheiten jedoch verschieden. Die Zellkonstanten weisen dementsprechend unterschiedliche Dimensionen auf.

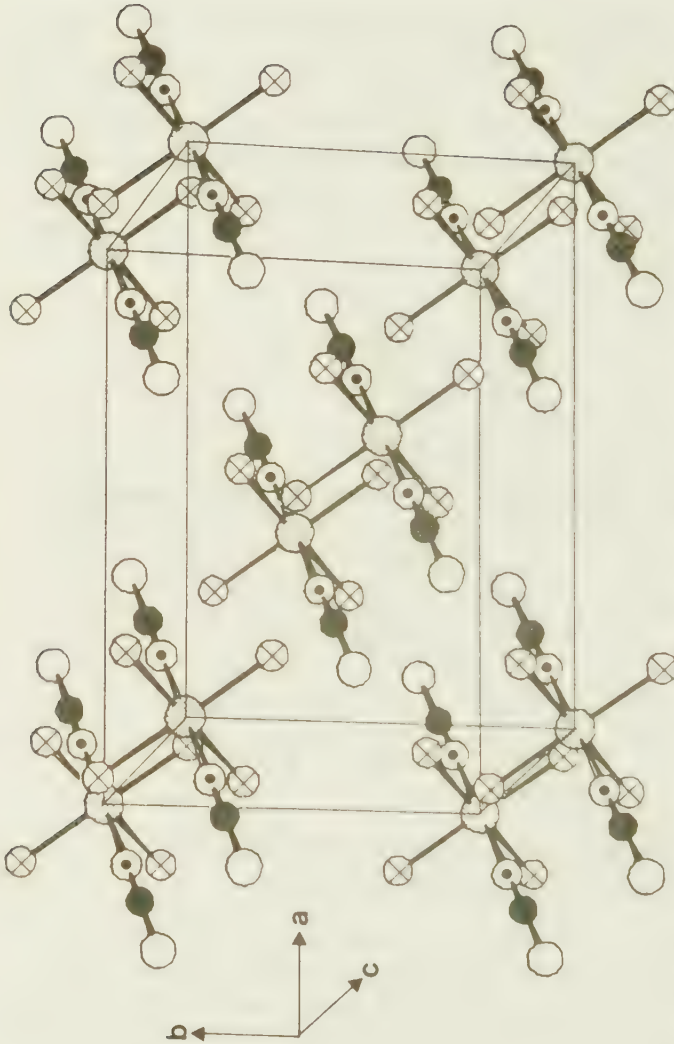


Abb. 17: Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4]$

○ = Ni, ○ = S, ● = C, ⊙ = N(SCN), ⊗ = N(NH₃)

Aus der Darstellung geht hervor, dass bei der räumlichen Packung der molekularen Einheiten keine Vorzugsorientierung, d.h. keine schicht- oder kettenartige Baumotive erkennbar sind (analog für den Tetrapyridinkomplex).

5. APPARATIVES

5.1. Thermogravimetrie und Massenspektrometrie

Realistische Interpretationen thermischer Zersetzungsreaktionen erfordern neben der Kenntnis des strukturellen Reaktionsmechanismus' quantitative Messungen der in Abhängigkeit der Zeit bzw. der Temperatur auftretenden Gewichtsänderungen sowie die qualitative Erfassung der Zusammensetzung gebildeter gasförmiger Reaktionsprodukte. Die Kombination von Thermogravimetrie mit simultaner Massenspektrometrie erfüllt die messmethodischen Anforderungen optimal. Da aber gerade für die Bestimmung der Reaktionskinetik an möglichst kleinen Probemengen - im Idealfall einzelne Einkristalle mit einem Probengewicht von unter einem Milligramm - quantitative Messungen vorgenommen werden sollen, (vergl. Kap. 2.9. und 6.2.2.), war der Aufbau einer genügend empfindlichen kombinierten TG/MS-Apparatur von grosser Bedeutung.

Zur Bestimmung von Gewichtsänderungen im Bereich von 10 - 100 µg wurde eine Thermowaage TGS-2 der Firma PERKIN-ELMER, Connecticut, USA eingesetzt. Als adäquates Gerät zur Erfassung kleinster Mengen gasförmiger Produkte gelangte ein Quadrupol-Massenspektrometer QMG-511 der Firma BALZERS, Liechtenstein zur Verwendung.

Abbildung 18 zeigt die gewählte Anordnung der Geräte.

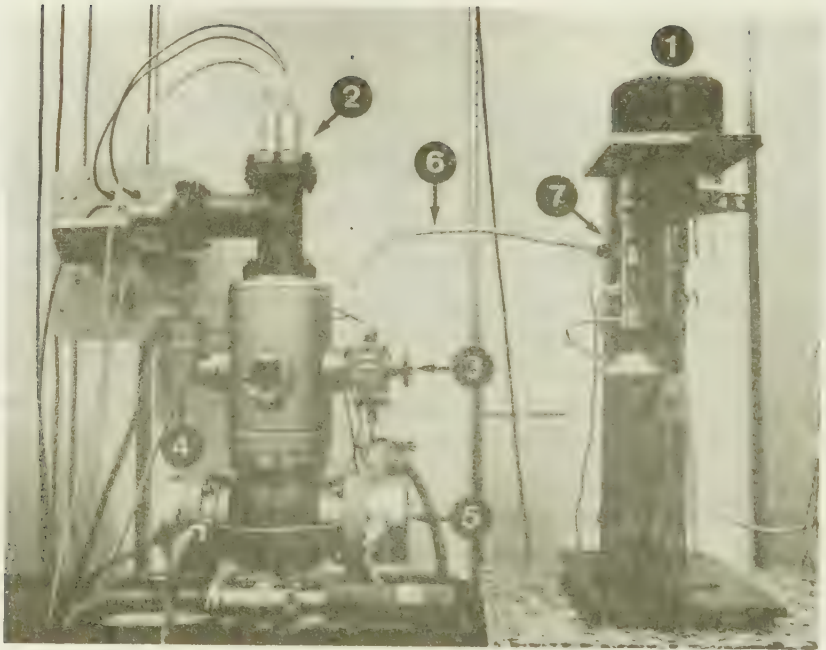


Abb. 18: Kombinierte TG/MS-Apparatur

- Legende:
- 1: Thermowaage TGS-2 (PERKIN-ELMER)
 - 2: Massenspektrometer QMG-511 (BALZERS)
 - 3: Heizbares Gaseinlassventil GEV 010 (BALZERS)
 - 4: Glühkatoden-Ionisations-Vakuummessgerät
IMG 060 B (BALZERS)
 - 5: Turbomolekularpumpe TPH 270 (PFEIFFER)
 - 6: Heizbare Stahlkapillare
 - 7: Kopplung der heizbaren Stahlkapillare mit der
Thermowaage (vergl. Abb. 19 und 20)

Die Kopplung der heizbaren Stahlkapillare an die Thermowaage wurde mit der in Abb. 19 dargestellten Konstruktion ermöglicht.

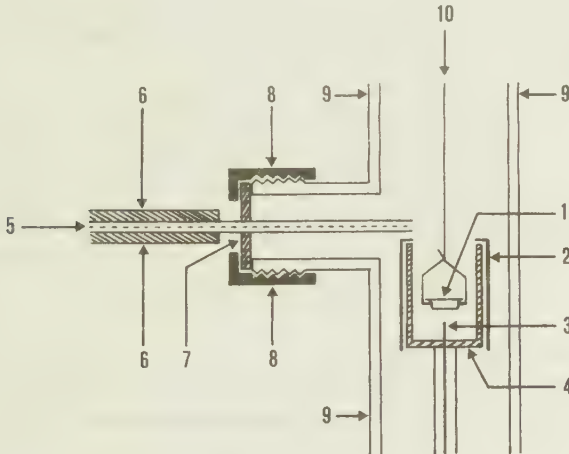


Abb. 19: Schematische Darstellung der Kopplung der heizbaren Stahlkapillare an die Thermowaage

- Legende:
- 1: Platintiegel
 - 2: Platinschild
 - 3: Platin-Thermoelement
 - 4: Ofen
 - 5: Heizbare Stahlkapillare mit variablem Durchmesser
 - 6: Heizmantel der Stahlkapillare
 - 7: Silikongummidichtung
 - 8: Ueberwurfmutter (System Sovirel)
 - 9: Glasrohr
 - 10: Waage-Aufhängung (Wolfram-Draht)

Mit Hilfe einer Drehschieberpumpe DUO 1,5 A (PFEIFFER) wird kontinuierlich ein Teil des Trägergases (bei Messungen unter strömendem Stickstoff bzw. anderen Trägergasen) und der im Verlauf der untersuchten Zersetzungen entstehenden gasförmigen Produkte durch die Stahlkapillare zum Gaseinlassventil abgesaugt (vergl. Abb. 18).

Durch die Gasentnahme im Bereich der Stahlkapillaröffnung entstehende Turbulenzen beeinflussen die Stabilität der Waage nur in sehr geringem Masse, d.h. diese Anordnung erlaubt reproduzierbare quantitative TG/MS-Messungen an einzelnen Einkristallen mit einem Probengewicht von unter einem Milligramm und entsprechenden Gewichtsänderungen von mindestens 20 µg.

Entmischungseffekte bzw. Fraktionierung der Gase in der Kapillare wurden im Verlauf der experimentellen Arbeiten nicht beobachtet. Retentionszeiten für die simultane massenspektrometrische Detektion gasförmiger Reaktionsprodukte, die infolge des Transports von der Thermowaage zur MS-Ionenquelle zu erwarten waren, konnten nicht festgestellt werden.

Die Verteilung der gasförmigen Reaktionsprodukte im Probenraum der Thermowaage ergab jedoch "Hysteresese-Effekte", d.h. auch nach erfolgter Zersetzung konnten mit dem Massenspektrometer Reste von gasförmigen Produkten nachgewiesen werden.

Eine Verbesserung des einfachen Gasentnahmesystems (Abb. 19) stellt die in Abb. 20 beschriebene Konstruktion dar. Dieses System erlaubt es, die gesamte Menge von Trägergas und gasförmigen Reaktionsprodukten abzusaugen. Die Einflüsse von Turbulenzen auf die Waagestabilität im Bereich der Probe sind praktisch vollständig eliminiert, d.h. man arbeitet unter denselben Bedingungen, die bei Messungen unter strömendem Trägergas herrschen.

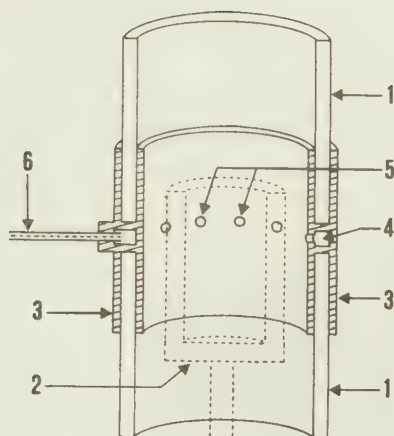


Abb. 20: Schematische Darstellung eines TG/MS-Kopplungssystems für quantitative Gasentnahme

Legende: 1: Glasrohr

2: Ofen

3: Uebergangsstück aus Messing oder Edelstahl

4: Im Uebergangsstück verlaufender Gaskanal

5: Bohrungen vom Probenraum zum Gaskanal

6: Stahlkapillare, durch die das Gasgemisch (Trärgas und flüchtige Reaktionsprodukte) aus dem Gaskanal zum Gaseinlassventil gesaugt wird

Die Probleme, die durch Glas-Metall-Verbindungen im Bereich des Uebergangsstücks entstehen – bei hohen Ofentemperaturen können thermische Spannungen zu Brüchen des Glasrohrs führen – lassen sich durch die Verwendung von Quarzglas lösen.

Für Messungen unter reduziertem Druck kann am in Abb. 19 dargestellten Kopplungssystem anstelle der Stahlkapillare ein Druckmessgerät eingebaut werden. Da sich die Messzelle direkt neben dem Probenraum befindet, ist eine bestmögliche Kontrolle der jeweiligen Druckverhältnisse im Bereich der reagierenden Substanz gewährleistet.

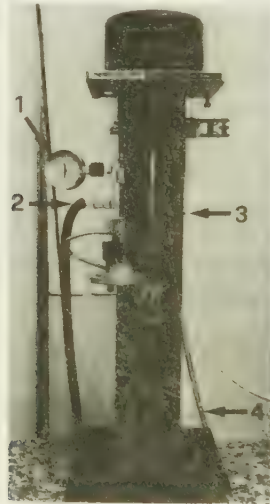


Abb. 21: Für die Durchführung von Experimenten unter reduziertem Druck abgeänderte Thermowaage TGS-2

- Legende: 1: Druckmessgerät
2: Anschluss der Vakuumpumpe
3: Vakuumdichter Hahn
4: Schutzgaszuleitung

5.2. DTA / DSC

Für die Bestimmung der im Verlauf der untersuchten Zersetzungsprozesse auftretenden Wärmetönungen wurden folgende Geräte verwendet:

- DSC-2B (PERKIN-ELMER, Connecticut, USA) mit gekoppeltem Prozessrechner TEKTRONIX 31.
- TA 2000B bzw. TA 2000C (METTLER, Greifensee, CH) mit gekoppeltem Prozessrechner HEWLETT-PACKARD HP 9815 A.
- Mikro-DTA FP-52 S (METTLER, Greifensee, CH), kombiniert mit Lichtmikroskopie.

5.3. Mikroskopie

Die während der Zersetzungsprozesse auftretenden morphologischen Veränderungen – Bildung von Produktphasen auf Kristalloberflächen, Phasengrenzen in teilweise zersetzten Einkristallen, Aufbau von Produktschichten, usw. – wurden unter Lichtmikroskopen der Firmen LEITZ, OLYMPUS sowie REICHERT mit gekoppelten Kleinbildkameras verfolgt.

Die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen erfolgten in einem Elektronenmikroskop HU 125 der Firma HITACHI, Japan.

Für eingehende Untersuchungen der Edukt/Produkt-Phasengrenzen sowie dem morphologischen Aufbau von Produktschichten kam ein Rasterelektronenmikroskop STEREOSCAN S1 (CAMBRIDGE INSTRUMENTS) mit EDAX-Zusatz zur Verwendung.

5.4. UV- und IR-Spektroskopie

Die Spektroskopie im ultravioletten und infraroten Spektralbereich sind – neben der Absorption von sichtbarem Licht – für die Untersuchung von Struktur und Bindungsverhältnissen anorganischer Komplexverbindungen von grosser Bedeutung.

Insbesondere die IR-Spektroskopie erlaubt neben der qualitativen Interpretation spezifischer Absorptionsbanden die Bestimmung von Kraftkonstanten der entsprechenden Bindungen und damit halbquantitative Angaben über Bindungsenergien.

Die Kraftkonstante D ist folgendermassen definiert:

$$D = 4\pi^2\nu^2m \quad (24)$$

wobei: ν = Schwingungsfrequenz

m = reduzierte Masse

Spektroskopisch bestimmte Bindungsenergien könnten für konsistente Interpretationen thermischer Zersetzungen, im speziellen für die Aufklärung des Zusammenhangs zwischen reaktionsspezifischen kinetischen und thermodynamischen Parametern, wichtige Daten liefern. Bis heute existieren jedoch keine quantitativen Resultate aus Messungen an festen Komplexverbindungen.

In der vorliegenden Arbeit wurden UV- und IR-Spektroskopie in Ergänzung zu röntgenographischen Untersuchungen verwendet.

6. RESULTATE DER KINETISCH-MECHANISTISCHEN UNTERSUCHUNGEN *****

6.1. Gliederung

Dieses Kapitel umfasst alle experimentellen Arbeiten, die zur Bestimmung von Kinetik und Mechanismus der untersuchten Zersetzungsprozesse ausgeführt wurden.

An Reaktionen mit einfachem strukturellen Reaktionsmechanismus, welcher durch die Kettenstruktur des Edukts bestimmt wird und bewirkt, dass sich die Edukt/Produkt-Phasengrenze entlang dieser Ketten (d.h. eindimensional) in den Kristall hinein bewegt, werden die experimentellen Voraussetzungen für reproduzierbare quantitative TG-Messungen sowie die Bestimmung der geschwindigkeitsbestimmenden Elementarprozesse und deren kinetische Parameter erarbeitet.

Am Beispiel der thermischen Zersetzung einer schichtartig aufgebauten Verbindung, deren Verlauf durch eine Phasengrenzbewegung entlang der Schichten (d.h. zweidimensional) gekennzeichnet ist, wird auf das Problem der Reversibilität heterogener Festkörperreaktionen eingegangen.

Der Einfluss der Ausbildungsform des Eduktkristalls sowie der gebildeten Produktschicht auf den zeitabhängigen Reaktionsverlauf lässt sich schliesslich an der Zersetzung molekular aufgebauter Komplexe – die Edukt/Produkt-Phasengrenze bewegt sich von der gesamten Oberfläche in den Kristall hinein (d.h. dreidimensional) – nachweisen.

6.2. Zersetzungen mit eindimensionaler Phasengrenzbewegung

6.2.1. Die thermische Zersetzung von Diamminnickelrhodanid

Der feste Komplex $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2]$ zersetzt sich thermisch unter Abgabe von Ammoniak zu festem Nickelrhodanid:



Die in Abb. 22 aufgeführten TG/MS-Kurven wurden unter den folgenden experimentellen Bedingungen aufgenommen:

Probenform:	Zwei $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2]$ -Einkristalle
Probengewicht:	0.372 mg
Heizrate:	5 ⁰ /min
Atmosphäre:	N ₂ (35 ml/min)
Druck (Probenraum TGS-2):	1013 mbar
Druck (Rezipient MS):	6.2 x 10 ⁻⁶ mbar
Berechneter Gewichtsverlust:	16.30 %
Gemessener Gewichtsverlust:	16.45 %

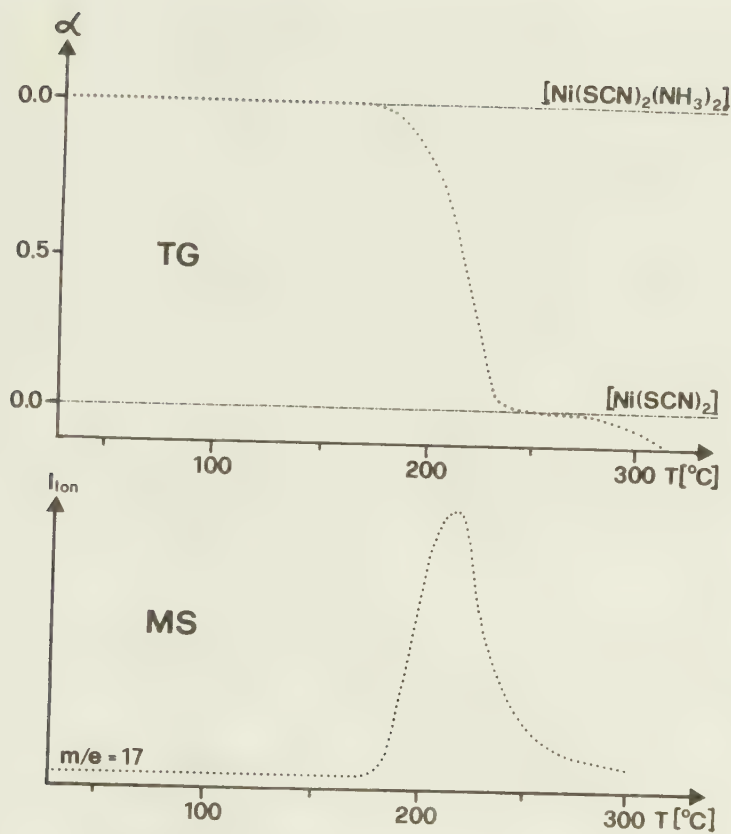


Abb. 22: TG/MS-Kurven der thermischen Zersetzung von einkristallinem Diamminnickelrhodanid

Aus dem Vergleich zwischen den Strukturen des Edukts (Abb. 9) und des Produkts (Abb. 6) lassen sich folgende Elementarprozesse ableiten:

- Ni-N(NH_3)-Bindungsbruch
- Ni-S(SCN)-Bindungsschluss

Für den strukturellen Reaktionsmechanismus (im atomaren Bereich) kann der in Abb. 23 dargestellte "Uebergangszustand" postuliert werden.

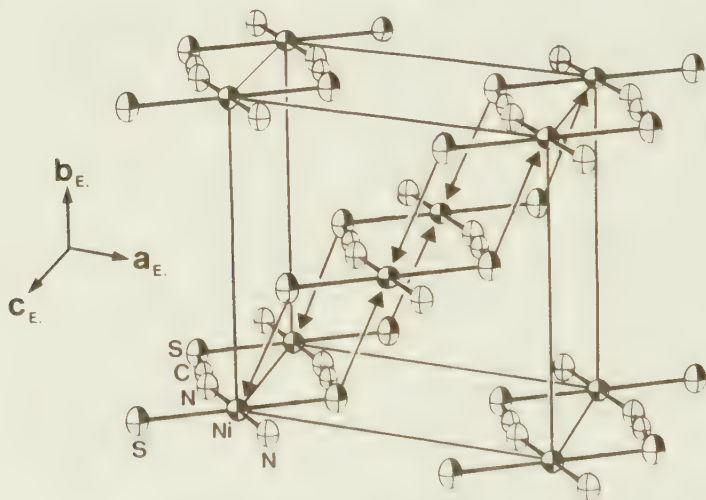


Abb. 23: "Uebergangszustand" im Verlauf der thermischen Zersetzung von Diamminnickelrhodanid zu Nickelrhodanid

a_E , b_E und c_E entsprechen den kristallographischen Achsen des Edukts

Die im Edukt an die Nickelatome koordinierten Ammoniakliganden wurden in Abb. 23 nicht gezeichnet. Die Pfeile geben die Richtung des $S(SCN)-Ni$ -Bindungsschlusses an. Durch diesen Bindungsschluss werden unendliche $>Ni<_{\overset{S}{S}}^S Ni<-$ Ketten $[010]$ aufgebaut. Zusammen mit den aus dem Edukt verbleibenden $>Ni<_{\overset{SCN}{NCS}}^S Ni<-$ Ketten ergeben sich die für Nickelrhodanid charakteristischen Schichten (001) .

Morphologische Untersuchungen mittels Licht- und Rasterelektronenmikroskopie zeigen, dass die Reaktion auf den kristallographischen Flächen (001) bzw. $(00\bar{1})$ monoklin-prismatischer Edukt-Einkristalle beginnt. Die Phasengrenze bewegt sich anschliessend entlang der Edukt-c-Achse, d.h. entlang den Nickelrhodanid-Ketten in den Kristall hinein. Diese Beobachtungen sind mit dem postulierten strukturellen Reaktionsmechanismus konsistent.

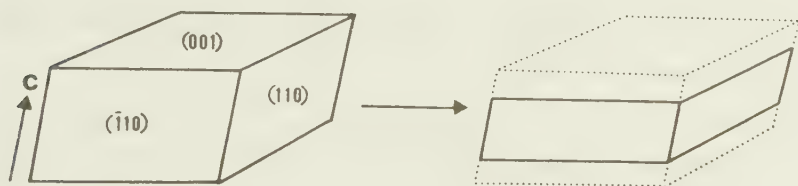


Abb. 24: Schematische Darstellung eines unzersetzten und eines teilweise zersetzten Diamminnickelrhodanid-Einkristalls

— Edukt

..... Produkt

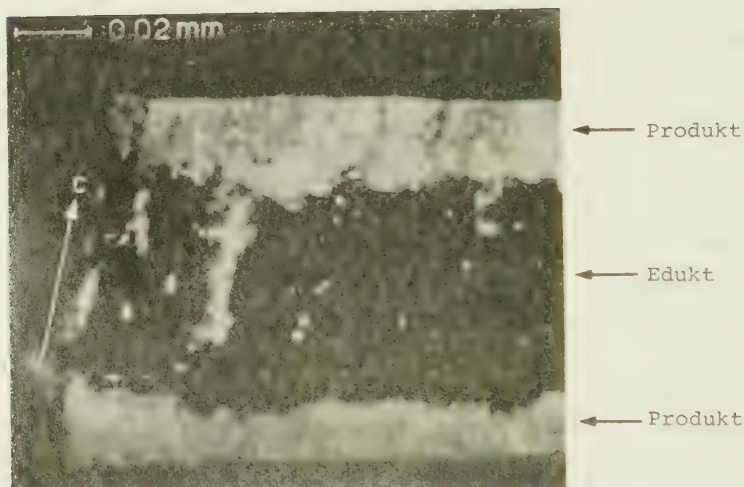


Abb. 25: Lichtmikroskopische Aufnahme eines teilweise zersetzten Diamminnickelrhodanid-Einkristalls (Schnitt // $[001]_{\text{Edukt}}$)

Thermogravimetrische Messungen an einzelnen Einkristallen ergeben, dass die in Abhängigkeit der Zeit verfolgte Gewichtsabnahme unter isothermen Bedingungen in einem Bereich von $0.05 < \alpha < 0.80$ konstant ist (nur für ideale monoklin-prismatische Eduktkristalle). Das entspricht einer konstanten Geschwindigkeit v_c der Edukt/Produkt-Phasengrenzen in den Kristall hinein, d.h. der $\text{Ni-N}(\text{NH}_3)$ -Bindungsbruch ist geschwindigkeitsbestimmend und nicht etwa die Diffusion des freiwerdenden Ammoniaks durch die Produktschicht.

Für eine verlässliche Bestimmung der Geschwindigkeit v_c der Phasengrenzbewegung und der aus v_c berechneten Geschwindigkeitskonstante k_c müssen Einkristalle verwendet werden, die in Richtung [001] Dimensionen von mindestens 0.15 - 0.2 mm aufweisen, da andernfalls die im Verlauf von optischen Vermessungen sowie quantitativen thermogravimetrischen Experimenten auftretenden Fehler über 10% betragen und die Resultate dadurch unrealistisch und schlecht reproduzierbar werden.

Die grössten zur Verfügung stehenden monoklin-prismatischen Einkristalle wiesen Dimensionen von $\sim 0.7 \times 0.8 \times 0.15$ mm auf (0.15 mm entspricht der Dimension in Richtung [001]). Die Probengewichte dieser Kristalle lagen um 150 μg und die im Verlauf der Zersetzung auftretenden Gewichtsverluste im Bereich von 20 - 30 μg . Obwohl diese geringen Gewichtsabnahmen an der Grenze der Waageempfindlichkeit liegen, konnte aus quantitativen TG-Messungen unter isothermen Bedingungen ($T = 170^\circ\text{C}$) eine mit relativ grossem Fehler behaftete Geschwindigkeit v_c bzw. eine Geschwindigkeitskonstante k_c bestimmt werden:

$$v_c \approx 3-4 \cdot 10^{-5} \text{ mm/sec}$$

$$k_c \approx 50-70 \text{ sec}^{-1}$$

Die Geschwindigkeitskonstante k_c entspricht der Anzahl der pro Zeiteinheit in Richtung [001] (Edukt), d.h. entlang der Nickel-rhodanid-Ketten ablaufenden $\text{Ni-N}(\text{NH}_3)$ -Bindungsbrüche.

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_c wurde nicht bestimmt, da bei höheren Reaktionstemperaturen die Fehler bei der Auswertung noch grösser werden (kürzere Reaktionszeiten, länger dauernde Einstellung einer homogenen Temperaturverteilung, usw.). Rein qualitativ kann aber nachgewiesen werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur steigt.

6.2.2. Die thermische Zersetzung von Dipyridinnickelrhodanid

Die feste Komplexverbindung $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{py})_2]$ zersetzt sich thermisch unter Abgabe von gasförmigem Pyridin in einer Stufe zu festem Nickelrhodanid:



Die in Abb. 26 aufgeführten TG/MS-Kurven wurden unter den folgenden experimentellen Bedingungen aufgenommen:

Probenform:	Einzelner Einkristall
Probengewicht:	0.849 mg
Heizrate:	5°/min
Atmosphäre:	N ₂ (35 ml/min)
Druck (Probenraum TGS-2):	1013 mbar
Druck (Rezipient MS):	6.4 x 10 ⁻⁶ mbar
Berechneter Gewichtsverlust:	47.44 %
Gemessener Gewichtsverlust:	47.50 %

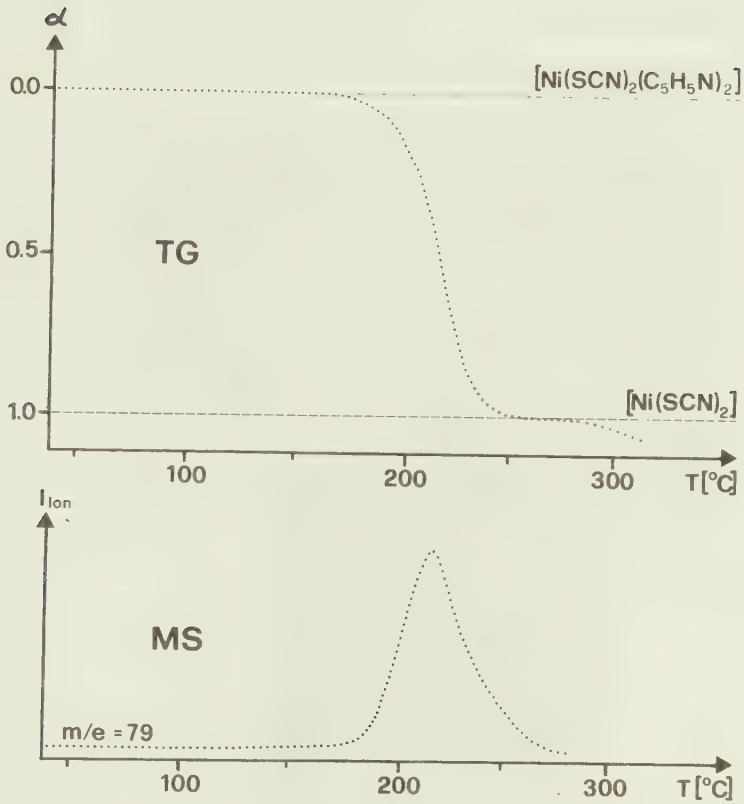


Abb. 26: TG/MS-Kurven der thermischen Zersetzung eines einzelnen Dipyridinnickelrhodanid-Einkristalls

Während der Reaktion laufen analog zur Zersetzung von Diamminnickelrhodanid folgende Elementarprozesse ab:

- Ni-N(py)-Bindungsbruch
- Ni-S(SCN)-Bindungsschluss

Morphologische Untersuchungen an teilweise zersetzten Edukt-Einkristallen ergeben, dass sich die Edukt/Produkt-Phasengrenze von den Flächen (001) bzw. (00 $\bar{1}$) her entlang $[001]_{\text{Edukt}}$, d.h. entlang den Nickelrhodanid-Ketten in den Kristall hinein bewegt.

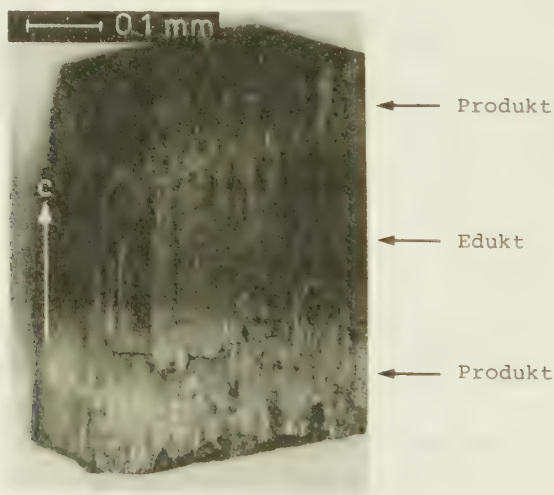


Abb. 27: Lichtmikroskopische Aufnahme eines unter isothermen Bedingungen ($T = 180^{\circ}\text{C}$) teilweise zersetzten Dipyridinnickelrhodanid-Einkristalls (Schnitt // $[001]_{\text{Edukt}}$)

Unter dem Elektronenmikroskop erscheint das feste Produkt als mikrokristalline, nadelförmig ausgebildete Substanz (Abb. 28).

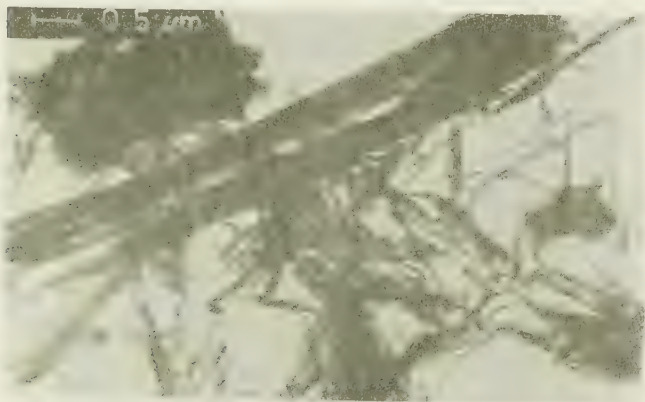


Abb. 28: Durchstrahlungs-EM-Aufnahme von Nickelrhodanid aus der Zersetzung von Dipyridinnickelrhodanid (Direkt-Präparation, die Substanz wurde teilweise dispergiert)

Als Folge des strukturellen Reaktionsmechanismus' - die Nickelrhodanid-Ketten bleiben im Produkt erhalten - stellt das Produkt eine hochorientierte Pseudomorphose nach dem Eduktkristall dar.

Durch den grossen Volumenverlust während der Zersetzung entstehen im Produkt Poren und Risse, die den Austritt von gasförmigem Reaktionsprodukt kaum hindern, aber durch ihren gerichteten Verlauf den Diffusionsweg von der reaktiven Phasengrenze zur Kristalloberfläche steuern: Pyridin wird grösstenteils an den (001)- bzw. (00 $\bar{1}$)-Flächen des Eduktkristalls in die umgebende Atmosphäre abgegeben.

Für die Bestimmung der Geschwindigkeit v_c der Phasengrenzbewegung entlang der Edukt-c-Achse und der entsprechenden Geschwindigkeitskonstante k_c aus quantitativen thermogravimetrischen Messungen muss aufgrund dieser Beobachtungen berücksichtigt werden, dass die Anordnung des reagierenden Kristalls im Tiegel die Abgabe von Pyridin beeinflussen kann. Dadurch wird der zeitabhängige Verlauf der Gesamtreaktion in Funktion der experimentellen Bedingungen registriert.

Bei quantitativen Messungen an Pulvern oder mehrere Kristalle umfassenden Proben (vergl. auch Kap. 6.4.2.) muss mit analogen Effekten gerechnet werden: Sich berührende Individuen können die Abgabe von Pyridinmolekeln hemmen.

Die experimentelle Bestätigung zeigen die folgenden zwei Modellversuche:

a) Der reagierende Edukt-Einkristall liegt auf der (001) - bzw. $(00\bar{1})$ -Fläche im Tiegel:

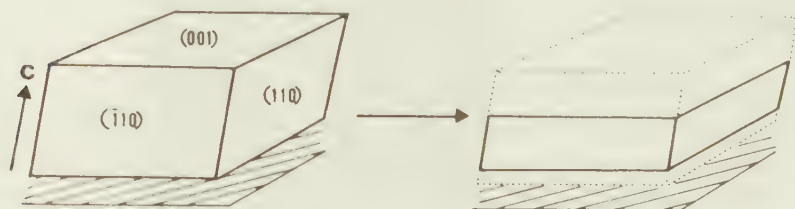


Abb. 29: Beeinflussung der Abgabe von Pyridin während der Zersetzung eines auf der $(00\bar{1})$ -Fläche im Tiegel liegenden Dipyridinnickelrhodanid-Einkristalls

— Edukt Produkt ///// Tiegelboden

Diese Probenanordnung bewirkt, dass im reagierenden Kristall zwei verschiedene Geschwindigkeiten v_c und v_c' der Phasengrenzbewegungen beobachtet werden. An teilweise zersetzten Edukt-Einkristallen entsprechen die Produktschichtdicken einem Verhältnis von 1:3 (vergl. Abb. 30). Wenn der reagierende Kristall mit einer Prismenfläche vom Typ (110) bzw. $(\bar{1}10)$ im Tiegel liegt, verhalten sich die Produktschichtdicken erwartungsgemäss wie 1:1 (vergl. z.B. Abb. 27).

Die Auswertung von unter den obengenannten experimentellen Bedingungen aufgenommenen quantitativen TG-Kurven führt zu nicht-reproduzierbaren fiktiven kinetischen Parametern.

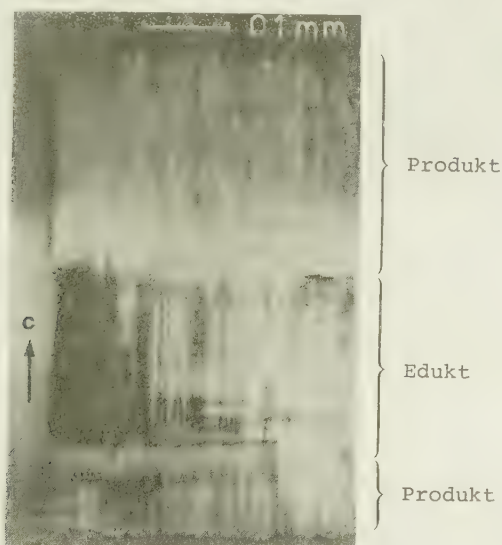


Abb. 30: Photographie eines teilweise zersetzten Dipyridinnickelrhodanid-Einkristalls (Schnitt // zur Edukt-c-Achse). Durch die gewählte Probenanordnung werden zwei verschiedene Produktschichtdicken beobachtet (vergl. Text).

b) Werden aus mehreren Kristallen bestehende Proben für quantitative TG-Messungen verwendet, ist der Kontakt zwischen zwei reagierenden Individuen wahrscheinlich. Dies führt wiederum zu Beeinflussungen der Abgabe von gasförmigem Pyridin in die umgebende Atmosphäre.

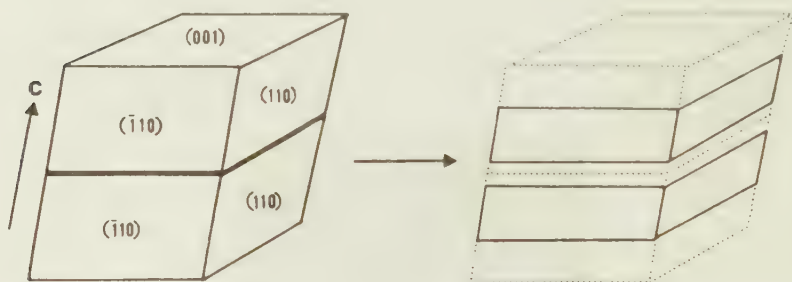


Abb. 31: Schematische Darstellung der Beeinflussung der Pyridinabgabe bzw. der Phasengrenzbewegung im Falle von sich an (001)- oder (00 $\bar{1}$)-Flächen berührenden Dipyridinnickelrhodanid-Einkristallen

— Edukt

..... Produkt

Dieser Modellversuch beweist (vergl. Abb. 32), dass aus Messungen an pulverförmigen Proben berechnete kinetische Parameter nur bedingt reproduzierbar sind und den Charakter von Kenngrößen ohne definierbare physikalisch-chemische Bedeutung haben.



Abb. 32: Photographie von zwei sich (von Beginn ihrer Zersetzung an) berührenden, teilweise zersetzten Dipyrrolicnickelrhodanid-Einkristallen

Dunkle Zonen: Edukt (dunkelgrün)

Helle Zonen: Produkt (gelb)

Um derartige experimentelle Fehlerquellen auszuschliessen, erfolgten alle quantitativen thermogravimetrischen Messungen an isolierten Einkristallen.

Anstelle eines konventionellen Tiegels wurde ein aus sehr feinen Platindrähten aufgebauter Probenhalter eingesetzt.



Abb. 33: Der für quantitative
TG-Messungen verwendete
Probenhalter

Der Kontakt zum sich zersetzenden Kristall wird durch die Verwendung dieses Probenhalters minimalisiert. Experimentell lassen sich keine unterschiedlichen Geschwindigkeiten der von (001) - bzw. $(00\bar{1})$ -Flächen ausgehenden Phasengrenzbewegungen nachweisen.

Zusätzlich ist auch der Wärmekontakt zwischen Probenhalter und Probe auf ein Minimum reduziert, d.h. die Temperaturverteilung im Kristall wird durch den Probenhalter kaum beeinflusst.

Quantitative TG-Messungen unter isothermen Bedingungen zeigen in einem Temperaturintervall von 160 - 200°C, dass die Gewichtsabnahme in einem Bereich von $0.08 < \alpha < 0.82$ linear verläuft (vergl. Abb. 34).

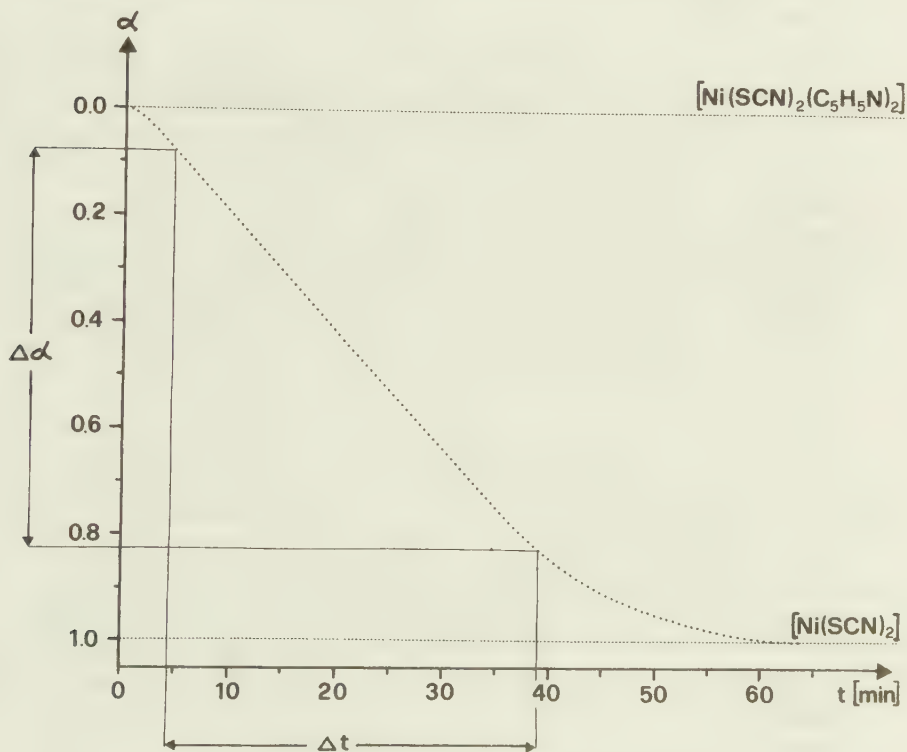


Abb. 34: Kurvenverlauf einer quantitativen TG-Messung der Zersetzung eines einzelnen Dipyridinnickelrhodanid-Einkristalls

Probengewicht: 0.320 mg

Reaktionstemperatur: 190°C (isotherm)

Die Korrelation der quantitativen TG-Experimenten mit optischen Vermessungen der gebildeten Produktschichtdicken bestätigen, dass nach erfolgter Keimbildung die Geschwindigkeit der Phasengrenzbewegung parallel [001] innerhalb der Messgenauigkeit konstant ist.

Angeichts dieser Ergebnisse kann die Diffusion von gasförmigem Pyridin durch schon gebildete Nickelrhodanid-Produktschicht nicht geschwindigkeitsbestimmend sein. Als geschwindigkeitsbestimmender Prozess der Gesamtreaktion muss vielmehr der Bruch der Metall-Pyridinstickstoff-Bindung angesehen werden.

Aus der zeitabhängigen Gewichtsabnahme und den genauen geometrischen Dimensionen des Eduktkristalls lässt sich die Geschwindigkeit v_c der Phasengrenzbewegung entlang [001] berechnen. Die entsprechende Geschwindigkeitskonstante k_c lässt sich mit Hilfe von Gleichung (18) (Kap. 2.7.) für jedes gemessene v_c bestimmen. k_c entspricht der Anzahl der Ni-N(py)-Bindungsbrüche pro Zeiteinheit entlang der Edukt-c-Achse, d.h. entlang den Nickelrhodanid-Ketten. Sie beinhaltet im Unterschied zu Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen in Gasen oder Flüssigkeiten nicht nur quantitative Angaben über die Anzahl der geschwindigkeitsbestimmenden Elementarprozesse pro Zeiteinheit, sondern sie ist auch ein charakteristischer und reproduzierbarer Parameter für den strukturgelenkten Verlauf des Gesamtprozesses.

Der Reaktionsgrad α lässt sich durch Einsetzen von v_c in Gleichung (15) (Kap. 2.7.) eindeutig definieren:

$$\alpha = g \cdot \frac{v_c t}{c_o} \quad (25)$$

In Abhängigkeit von k_c wird

$$\alpha = g \cdot \frac{k_c c(E) t}{c_o} \quad (26)$$

Thermische Zersetzungsreaktionen, deren geschwindigkeitsbestimmender Prozess einer eindimensionalen Phasengrenzreaktion entspricht, werden in der Literatur (vergl. [56]) mit folgendem kinetischen Gesetz beschrieben:

$$\alpha = K_{(Lit.)} t \quad (27)$$

Die Konstante $K_{(Lit.)}$ kann nicht direkt mit einem geschwindigkeitsbestimmenden Elementarprozess korreliert werden; sie stellt vielmehr eine "over-all"-Reaktionskonstante ohne physikalisch-chemisch definierte Bedeutung dar, die aus der thermogravimetrischen Verfolgung einer Zersetzungsreaktion mit konstantem Gewichtsverlust berechnet werden kann.

Für Zersetzungsreaktionen von Festkörpern muss der Probenform sowie dem strukturellen Reaktionsmechanismus Rechnung getragen werden, indem die für jede Probe spezifischen Faktoren wie g , c_o und $c_{(E)}$ (vergl. Kap. 2.7.) – diese Faktoren müssen experimentell mit Messmethoden wie Mikroskopie oder Röntgenographie bestimmt werden – in die kinetische Gleichung miteinbezogen werden.

Für die thermische Zersetzung von Dipyridinnickelrhodanid entspricht

$$K_{(\text{Lit.})} = \left(g \cdot \frac{c(E)}{c_0} \right) k_c \quad (28)$$

Nair und Madhusudanan [129] bestimmten für die Zersetzung von Dipyridinnickelrhodanid durch die Auswertung (Auswerteverfahren nach McCallum und Tanner [163]) von quantitativen TG-Messungen (dynamische, d.h. nicht.isotherme Messungen; keine Angaben über Probenmenge, Heizrate und Probenform) einen durch die Mampel-Gleichung [67] beschriebenen Reaktionsmechanismus. Die Verwendung der Mampel-Gleichung impliziert, dass sich auf jedem Eduktkristallit ein Keim der Produktphase bildet. Die Autoren schliessen offenbar aus, dass Diffusionsprozesse oder Phasengrenzreaktionen für die Zersetzung geschwindigkeitsbestimmend sein könnten.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit v_c der Phasengrenzbewegung wurden im Temperaturintervall von 160 - 200°C quantitative TG-Messungen an einzelnen Dipyridinnickelrhodanid-Einkristallen durchgeführt. Aus der zeitabhängigen, unter den gewählten isothermen Bedingungen konstanten Gewichtsabnahme sowie den genauen geometrischen Dimensionen des Eduktkristalls liess sich für jede Probe v_c berechnen. Die Reproduzierbarkeit dieser Messungen an verschiedenen Eduktkristallen wies Abweichungen von unter 5% auf (vergl. Abb. 35).

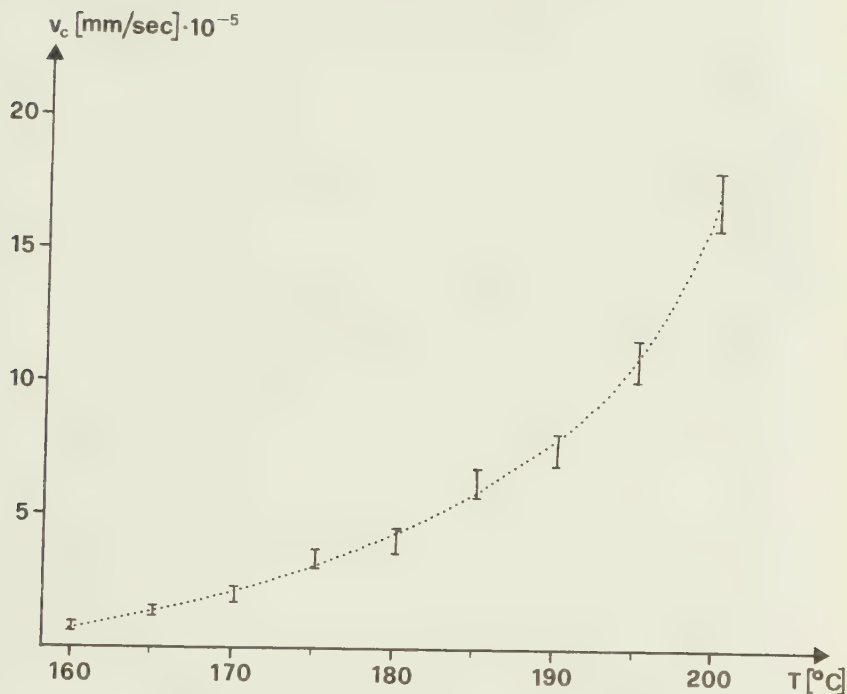


Abb. 35: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit v_c der Phasengrenzbewegung entlang $[001]_{\text{Edukt}}$ der Zersetzung von Dipyridinnickelrhodanid-Einkristallen

Aus Abb. 35 geht hervor, dass v_c in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur exponentiell zunimmt.

Die für die Geschwindigkeitskonstante k_c der Zersetzung von Dipyridinnickelrhodanid beobachtete Temperaturabhängigkeit im Intervall von 160 - 200°C ist in Abb. 36 dargestellt.

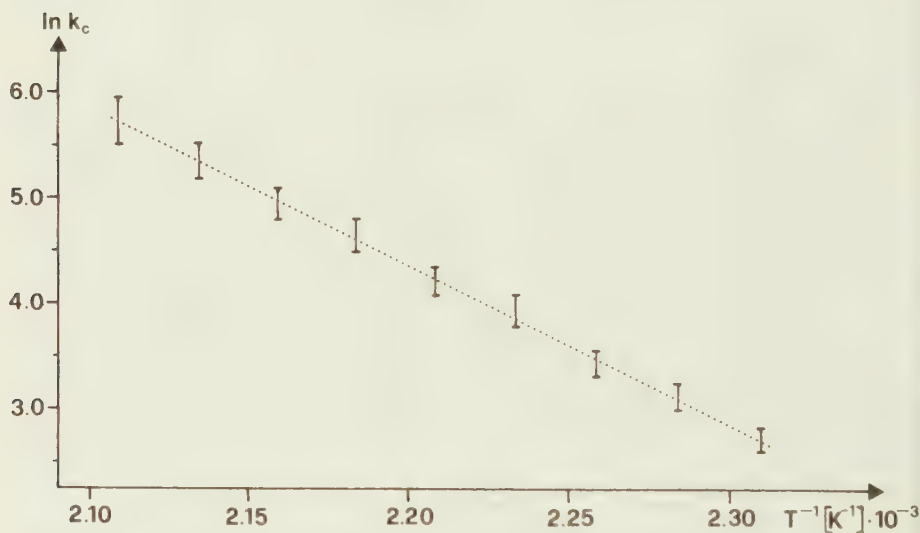


Abb. 36: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_c der Zersetzung von Dipyridinnickelrhodanid-Einkristallen

Die experimentellen Untersuchungen ergeben für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_c folgende Gesetzmässigkeit:

$$\ln k_c \propto T_{(\text{Zersetzung})} \quad (29)$$

Die von Arrhenius [45] in homogenen (molekularen) Reaktionssystemen experimentell gefundene Gesetzmässigkeit für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante des geschwindigkeitsbestimmenden Elementarprozesses ist im Falle der untersuchten heterogenen Reaktion bestätigt.

Die berechnete "Aktivierungsenergie" beträgt 123 ± 10 kJ/Mol. Dieser Wert entspricht (theoretisch) der Energie, die für den Ni-N(py)-Bindungsbruch aufgebracht werden muss. Daten der effektiven Ni-N(py)-Bindungsenergie im Festkörper sind nicht verfügbar, d.h. zur Zeit fehlt die (wünschenswerte) Möglichkeit, direkt bestimmte und aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante berechnete Bindungsenergien zu vergleichen.

Die Messung der reaktionsspezifischen Wärmetönung mittels DTA ergab ein ΔH von 160 ± 10 kJ/Mol für die endotherme Zersetzung von einkristallinem Material.

Kauffmann und Beech [122] bestimmten anhand von DSC-Messungen an pulverförmigen Proben (Produkt aus der Zersetzung von Tetrapyridinnickelrhodanid) eine endotherme Wärmetönung von 131 kJ/Mol.

Diese beiden Werte müssen sehr kritisch betrachtet werden:

- DTA- bzw. DSC-Messungen erfolgen unter nicht-isothermen Messbedingungen. Ein direkter Vergleich zwischen Daten aus nicht-isothermen und isothermen Messungen ist nur bedingt aussagekräftig.
- Sowohl bei DTA- als auch bei DSC-Messungen werden die im Verlauf einer Reaktion auftretenden Energieflüsse summarisch registriert: Die quantitativ gemessene Wärmetönung der Zersetzung von Dipyridinnickelrhodanid stellt eine Summe aus endothermen (Ni-N(py)-Bindungsbruch) und exothermen (Ni-S(SCN)-Bindungsschluss) Anteilen dar. Durch c_p -Änderungen bedingte Energieflüsse werden ebenfalls registriert.

Daraus folgt:

$$\Delta H_{\text{exp.}} = \sum (\Delta H_{\text{Bindungsbruch}} + \Delta H_{\text{Bindungsschluss}} + \Delta H_{\text{C-P-Änderungen}}) \quad (30)$$

Die gemessene "over-all"-Wärmetönung kann also nicht mit der Energie gleichgesetzt werden, die für den geschwindigkeitsbestimmenden Elementarprozess aufgewendet wird, d.h. ein Vergleich zwischen $\Delta H_{\text{exp.}}$ und " E_a " ist nicht sinnvoll.

- Quantitative DTA- bzw. DSC-Messungen an einzelnen Einkristallen, aus mehreren Einkristallen bestehenden Proben oder pulverförmigen Proben derselben Verbindung ergeben - bedingt durch unterschiedliche Wärmeleitung usw. - unterschiedliche Werte für die entsprechenden Wärmetönungen.

6.2.3. Vergleiche

Der Verlauf der thermischen Zersetzungen von Diammin- bzw. Dipyridinnickelrhodanid-Einkristallen ist durch eine eindimensionale Phasengrenzbewegung entlang den Nickelrhodanid-Ketten [001] der Edukte gekennzeichnet. Experimentell konnte an den zur Verfügung stehenden Einkristallen nachgewiesen werden, dass die Geschwindigkeiten der Phasengrenzbewegungen unter isothermen Bedingungen linear sind, d.h. für beide Prozesse ist der Ni-N(Aminligand)-Bindungsbruch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

In der nachfolgenden Tabelle sind die vergleichbaren strukturellen Daten der Edukte sowie die kinetischen und energetischen Parameter der entsprechenden Zersetzungen aufgeführt.

Zersetzung von:	$[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2]$	$[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{py})_2]$
Ni-N(Ligand)	2.081 Å	2.125 Å
v_c ($T = 170^\circ\text{C}$)	$3-4 \cdot 10^{-5}$ mm/sec	$2 \cdot 10^{-5}$ mm/sec
Aktivierungsenergie E_a	*	123 kJ/Mol
Wärmetönung ΔH	128 kJ/Mol	160 kJ/Mol

Tab. 17: Strukturelle Daten der Edukte sowie kinetische und energetische Parameter der entsprechenden thermischen Zersetzungen von Diammin- bzw. Dipyridinnickelrhodanid-Einkristallen

*Die Aktivierungsenergie der Zersetzung des Diammin-Komplexes konnte nicht bestimmt werden
(vergl. Kap. 6.2.1.)

Obwohl die Bindung $\text{Ni}-(\text{NH}_3)$ im Diamminkomplex signifikant kürzer ist als die entsprechende Bindung im Dipyridinkomplex – aufgrund dieses Kriteriums müsste die Bindungsenergie im Diamminkomplex höher sein als diejenige der $\text{Ni}-(\text{py})$ -Bindung – wird für die Zersetzung des Diamminkomplexes eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit und, mit dieser Grösse in Uebereinstimmung, eine geringere Wärmetönung beobachtet. Ein direkter Vergleich der Wärmetönungen muss kritisch betrachtet werden, da diese Energien aus mehreren, für jede Substanz unterschiedlichen Beiträgen zusammengesetzt sind (vergl. Kap. 6.2.2.).

Aussagekräftige Vergleichsdaten wie effektive $\text{Ni}-\text{N}(\text{Aminligand})$ -Bindungsenergien oder Aktivierungsenergien sind nicht verfügbar.

Einflüsse der unterschiedlichen Hypridisierung der entsprechenden Aminstickstoffe (sp^3 in NH_3 ; sp^2 in py) auf die Reaktivität sind denkbar, für eine sinnvolle Interpretation fehlen jedoch experimentelle Daten von analogen Systemen.

Die Morphologie der zu den entsprechenden Eduktkristallen pseudomorphen Zersetzungsprodukte zeigt in Abhängigkeit der durch die Ligandgrösse bedingten Volumenverluste (Diamminkomplex: 41%; Dipyridinkomplex: 67%) deutliche Unterschiede (vergl. Abb. 38 ff.).

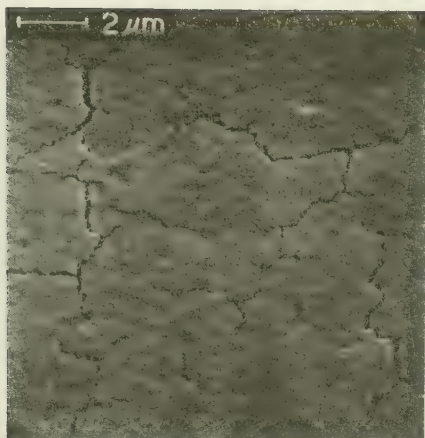


Abb. 37a

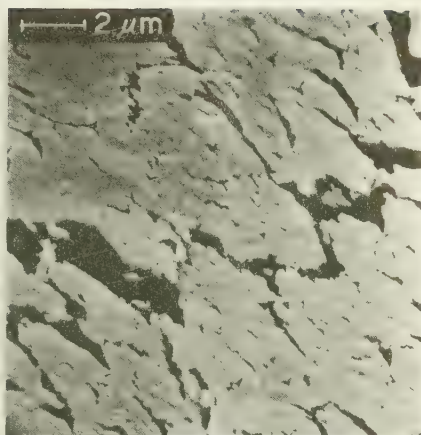


Abb. 37b

Abb. 37: Vergleichende REM-Aufnahmen der Oberflächen thermisch zersetzter Diammin- bzw. Dipyridinnickelrhodanid-Einkristalle

37a: Oberfläche ($// (001)_{\text{Edukt}}$) von $[\text{Ni}(\text{SCN})_2]$ aus der thermischen Zersetzung eines Diamminnickelrhodanid-Einkristalls

37b: Oberfläche ($// (001)_{\text{Edukt}}$) von $[\text{Ni}(\text{SCN})_2]$ aus der thermischen Zersetzung eines Dipyridinnickelrhodanid-Einkristalls

Die Morphologie der $[\text{Ni}(\text{SCN})_2]$ -Produktschichten (Abb. 38) weist sehr geringe Unterschiede auf, d.h. die Produktschicht aus der Zersetzung des Diamminkomplexes erscheint wenig kompakter als diejenige des Dipyridinkomplexes. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass die Diffusion von Ammoniak durch das feste Produkt im Falle von grossen Produktschichtdicken geschwindigkeitsbestimmend wird.

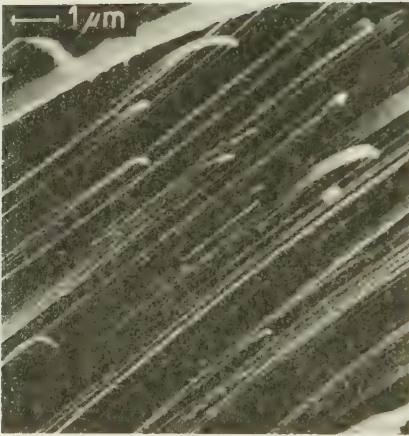


Abb. 38a

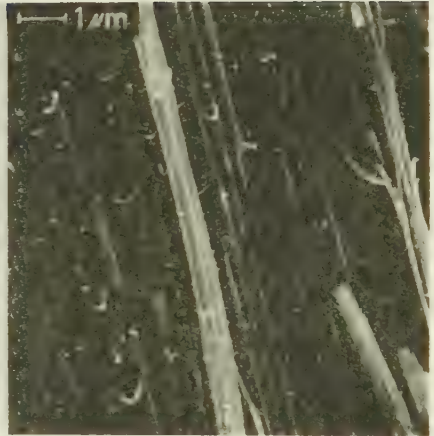


Abb. 38b

Abb. 38: Vergleichende REM-Aufnahmen der Nickelrhodanid-Produktschichten zersetzter Diammin- bzw. Dipyridinnickelrhodanid-Einkristalle
(Schnitte // $[001]_{\text{Edukt}}$)

38a: $[\text{Ni}(\text{SCN})_2]$ aus der thermischen Zersetzung eines Diamminnickelrhodanid-Einkristalls

38b: $[\text{Ni}(\text{SCN})_2]$ aus der thermischen Zersetzung eines Dipyridinnickelrhodanid-Einkristalls

Im Falle der Zersetzung des Dipyridinkomplexes kann experimentell nachgewiesen werden, dass die Diffusion von Pyridin durch festes Produkt auch bei Produktschichtdicken von über 0.5 mm nicht geschwindigkeitsbestimmend ist: Monoklin-prismatische Dipyridinnickelrhodanid-Einkristalle, deren Flächen $(00\bar{1})$, (110) sowie $(\bar{1}10)$ mit Gold bedampft wurden – gasförmiges Reaktionsprodukt kann nur auf der Fläche (001) in die umgebende Atmosphäre

austreten und die Phasengrenze bewegt sich dementsprechend nur von einer Fläche ausgehend in den Eduktkristall hinein - zer-
setzten sich unter isothermen Bedingungen im Intervall
 $0.05 < \alpha < 0.85$ mit konstanter Gewichtsabnahme, d.h. der ge-
schwindigkeitsbestimmende Elementarprozess ist der Ni-N(py)-
Bindungsbruch.

Durchstrahlungs-EM-Aufnahmen der Reaktionsprodukte (Abb. 39)
lassen keine quantitativen Angaben über den Grad der Kristalli-
nität zu.

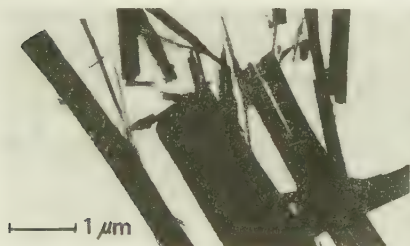


Abb. 39a

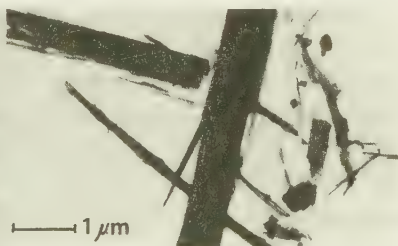


Abb. 39b

Abb. 39: Durchstrahlungs-EM-Aufnahmen von $[\text{Ni}(\text{SCN})_2]$ -Produkt
aus der thermischen Zersetzung von einkristallinem
Diamminnickelrhodanid (40a) bzw. Dipyridinnickel-
rhodanid (40b)

(Direkt-Präparation; die Produkte wurden teilweise
dispergiert)

6.3. Zersetzungen mit zweidimensionaler Phasengrenzbewegung

6.3.1. Die thermische Zersetzung von Diamminnickeltetracyanoplatinat

Einkristallines Diamminnickeltetracyanoplatinat zersetzt sich unter Abspaltung der Amminliganden zu festem, mikrokristallinem Nickeltetracyanoplatinat.



Die in Abb. 40 aufgeführten TG/MS-Kurven wurden unter den folgenden experimentellen Bedingungen aufgenommen:

Probenform:	Mehrere Einkristalle
Probengewicht:	3.157 mg
Heizrate:	5°/min
Atmosphäre:	N ₂ (35 ml/min)
Druck (Probenraum TGS-2)	1013 mbar
Druck (Rezipient MS)	6.1 x 10 ⁻⁶ mbar
Berechneter Gewichtsverlust:	8.68 %
Gemessener Gewichtsverlust:	8.60 %

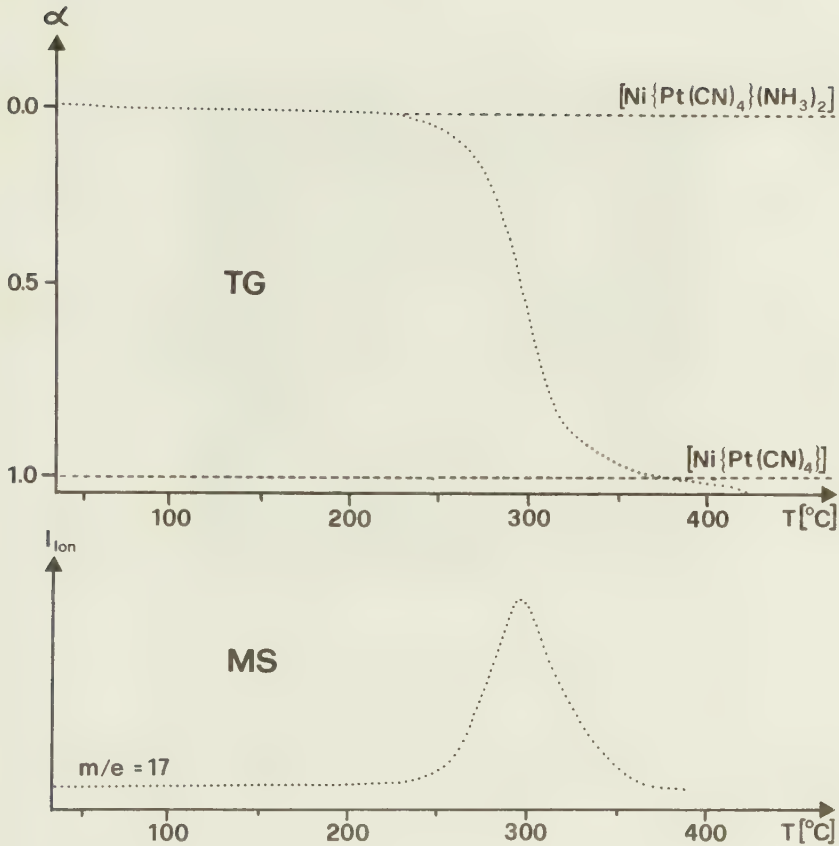


Abb. 40: TG/MS-Kurven der thermischen Zersetzung von ein-
kristallinem Diamminnickeltetracyanoplatinat

Morphologische Untersuchungen an teilweise zersetzten Einkristallen beweisen, dass sich die reaktive Phasengrenze parallel zu den (001)_{Edukt}-Ebenen in den Kristall hinein bewegt.

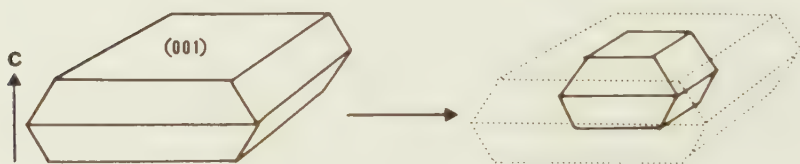


Abb. 41: Schematische Darstellung eines unzersetzten und eines teilweise zersetzten Diamminnickeltetracyanoplatinat-Einkristalls

—— Edukt Produkt

Vergleichende röntgenographische Untersuchungen sowie UV- und IR-Spektren weisen darauf hin, dass die Reaktion topotaktisch unter Beibehaltung der Nickeltetracyanoplatinat-Schichten verläuft. Aus dem Vergleich zwischen der Edukt- und der Produktstruktur (Kap. 4.4.4.) geht hervor, dass im Verlauf der Zersetzung nur die Ni-N(NH₃)-Bindungen gebrochen werden; für die Bildung des Produkts werden keine Bindungen geschlossen.

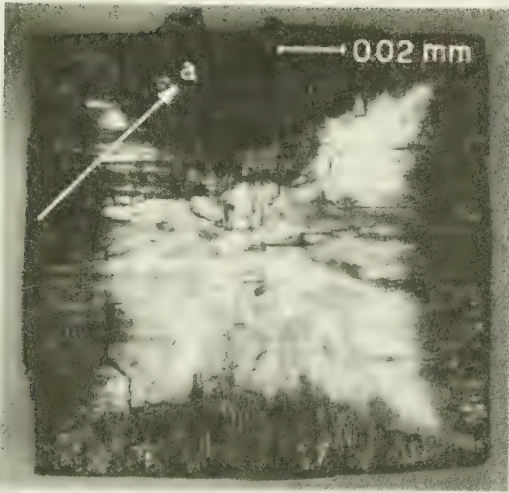


Abb. 42: Photographie eines teilweise
zersetzten Diamminnickeltetra-
cyanoplatinat-Einkristalls
(Schnitt // $(001)_{\text{Edukt}}$)

Dunkle Zonen: Produkt (rotbraun)

Helle Zone: Edukt (blassviolett)

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von vollständig zersetzten Einkristallen zeigen, dass das feste Reaktionsprodukt $[\text{Ni}(\text{Pt}(\text{CN})_4)]$ als aus hochgeordneten mikrokristallinen Bezirken aufgebaute Pseudomorphose nach den Eduktkristallen entsteht.



Abb. 43: REM-Aufnahme eines vollständig zersetzten Diamminnickeltetracyanoplatinat-Einkristalls

Das Produkt ist in Uebereinstimmung mit den obengenannten experimentellen Befunden schichtartig aufgebaut.

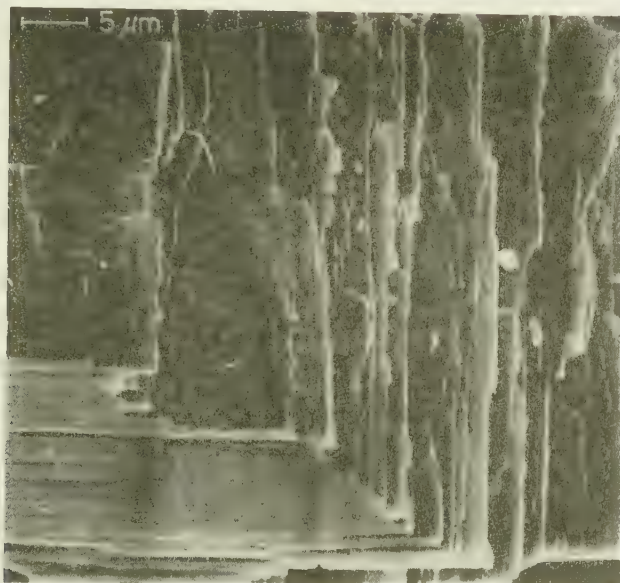


Abb. 44: REM-Aufnahme eines vollständig zersetzten Diamminnickeltetracyanoplatinat-Einkristalls. Die Aufnahme zeigt eine durch mechanische Spaltung erzeugte Bruchstelle

(Kanten // $[110]_{\text{Edukt}}$ bzw. $[\bar{1}10]_{\text{Edukt}}$)

Die experimentellen Beobachtungen ergeben, dass während des Gesamtprozesses die oktaedrische Umgebung des Nickelatoms durch den Nickel-Ammoniakstickstoff-Bindungsbruch in eine quadratisch-planare übergeht.

Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt fällt entweder der Bindungsbruch oder aber die Diffusion von gasförmigem Ammoniak entlang den Nickeltetracyanoplatinat-Produktschichten in Betracht.

Der Reaktionsgrad α ist in Abhängigkeit der Phasengrenzbewegungen in den Kristall hinein folgendermassen definiert:

$$\alpha = g \cdot \frac{a_o^2 - (a_o - v_a t)^2}{a_o^2} \quad (31)$$

Da die Eduktkristalle tetragonale Symmetrie aufweisen und die Phasengrenzen mit gleichen Geschwindigkeiten entlang den $(001)_{\text{Edukt}}$ -Ebenen in den Kristall hinein fortschreiten, wird $a_o = b_o$ sowie $v_a = v_b$.

Quantitative thermogravimetrische Messungen der Zersetzung eines einzelnen Einkristalls unter isothermen Bedingungen müssen dementsprechend einen exponentiellen Kurvenverlauf aufweisen. Wenn die Diffusion von gasförmigem Ammoniak durch das feste Produkt geschwindigkeitsbestimmend ist, wird der Verlauf der quantitativen TG-Kurve ebenfalls exponentiell sein, die entsprechende Reaktionszeit wird jedoch länger als für die durch den Bindungsbruch kontrollierte Zersetzung.

Eine eindeutige Bestimmung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts kann anhand vergleichender optischer Vermessungen der in Abhängigkeit der Zeit unter isothermen Bedingungen gebildeten Produktschichtdicke entlang einer bestimmten Richtung (// (001)_{Edukt}) erfolgen:

Wenn der $\text{Ni-N}(\text{NH}_3)$ -Bindungsbruch, d.h. die Phasengrenzreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist, resultiert eine lineare Abhängigkeit der Produktschichtdicke von der Reaktionszeit; die Phasengrenzbewegung ist konstant.

Da die zur Verfügung stehenden Einkristalle sehr klein sind (Dimensionen: $\sim 0.3 \times 0.3 \times 0.15$ mm; Probengewicht: ~ 40 μg ; Gewichtsverlust: ~ 4 μg), können keine quantitativen thermogravimetrischen Messungen durchgeführt werden und die bei optischen Vermessungen auftretenden Fehler sind derart gross, dass kein eindeutiger Beweis für eine konstante Geschwindigkeit der Phasengrenzbewegung erbracht werden kann.

Für die Zersetzung von einkristallinem Edukt ist daher die Diffusion von gasförmigem Ammoniak durch die Produktschicht als geschwindigkeitsbestimmender Prozess nicht auszuschliessen.

6.3.2. Reversibilität der Reaktion

Aufgrund der erfolgten mechanistischen Untersuchungen laufen während der thermischen Zersetzung von Diamminnickeltetracyanoplatinat zwei Elementarprozesse ab: Bindungsbruch zwischen Nickel und Ammoniakstickstoff einerseits, Diffusion von gasförmigem Ammoniak durch schon gebildete feste Produktphase andererseits. Die potentiellen Koordinationsstellen der Liganden am Nickelatom bleiben im Produkt erhalten. Diese Gesamtreaktion stellt ein günstiges Beispiel dar, um Beobachtungen bezüglich der Reversibilität von elementaren Prozessen durchzuführen.

Experimentell lässt sich nachweisen, dass das nach den Eduktkristallen pseudomorph gebildete Zersetzungsprodukt $[\text{Ni}\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$ bei Raumtemperatur mit gasförmigem Ammoniak zum Diamminkomplex rückreagiert. Quantitative thermogravimetrische Messungen zeigen eine vollständige Rückreaktion.

Der Ni-N(NH₃)-Bindungsbruch ist also reversibel. Das aus der Rückreaktion gebildete Edukt ist jedoch nicht mehr einkristallin (vergl. Kap. 2.5.: Unterschied Mikroreversibilität/Makroreversibilität).

Der Vergleich zwischen Pulver-Röntgendiagrammen der durch mehrere Zyklen Amminierung/Desamminierung hergestellten Edukte bzw. Produkte ergeben, dass in Abhängigkeit der Anzahl durchlaufener Zyklen Reflexverbreiterungen (vor allem (001)-Reflexe) auftreten.

Vergleichende REM-Aufnahmen der Produktoberflächen bestätigen, dass die Kristallinität in Abhängigkeit der durchlaufenen Zyklen abnimmt.

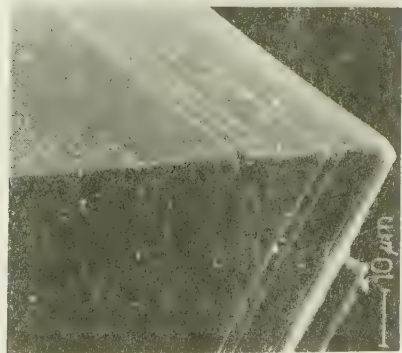


Abb. 45a

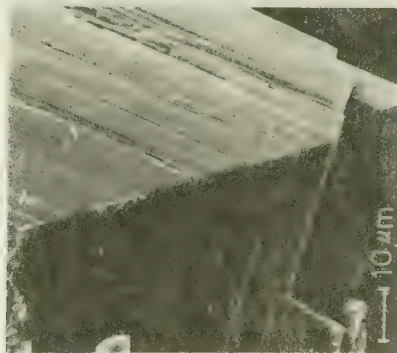


Abb. 45b

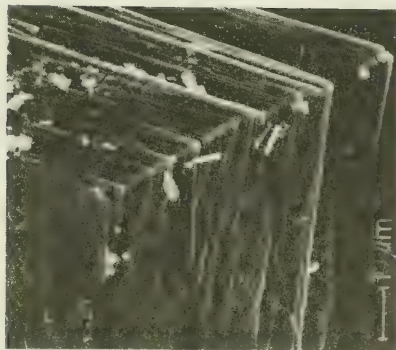


Abb. 45c

Abb. 45: Vergleichende REM-Aufnahmen der Oberflächen Diamminnickeltetracyanoplatinat (einkristallin) und der durch Zersetzung bzw. Zyklisierung der Amminierung/Desamminierung gebildeten Produkte

45a: Oberfläche des unzersetzten einkristallinen Diaminkomplexes

45b: Als Pseudomorphose nach dem Eduktkristall gebildetes Nickel-tetracyanoplatinat nach erstmaliger Zersetzung

45c: Produkt nach Durchlaufen mehrerer Zyklen Amminierung/Desamminierung

Die thermische Stabilität des Edukts nimmt in Abhängigkeit der durchlaufenen Zyklen Amminierung/Desamminierung ab. Nach wenigen, unter kontrollierten experimentellen Bedingungen durchgeführten Zyklen verändert sich das thermische Verhalten des gebildeten Diamminkomplexes jedoch nicht mehr, d.h. das derart hergestellte Edukt zersetzt sich in einem von der Anzahl durchlaufener Zyklen unabhängigen, gleichbleibendem Temperaturintervall (vergl. Abb. 46).

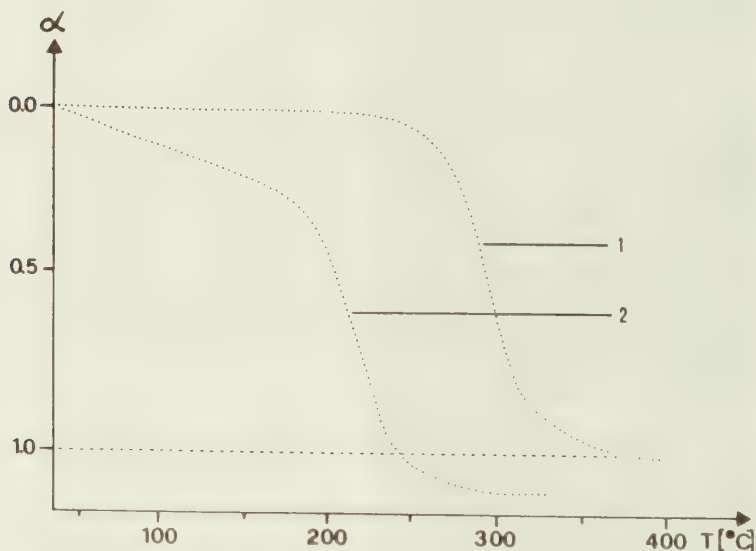


Abb. 46: TG-Kurven der Zersetzung von einkristallinem und durch Rückreaktion dargestelltem Diamminnickeltetracyanoplatinat

Kurve 1: Zersetzung von einkristallinem Material

Kurve 2: Zersetzung des aus mehrfacher Zyklisierung entstandenen Edukts gleichbleibender thermischer Stabilität

Die eingesetzte Probenmenge betrug 3.157 mg einkristallines Material. Heizrate und Atmosphäre entsprachen den unter Abb. 40 aufgeführten experimentellen Bedingungen. Für die Amminierung wurde das feste Zersetzungsprodukt jeweils während 24 Stunden bei Raumtemperatur über konzentriertem Ammoniak aufbewahrt. Aus den quantitativen TG-Messungen der Zersetzungen der durch Amminierung hergestellten Edukten geht hervor, dass die Rückreaktion vollständig abläuft. Der Kurvenverlauf im Temperaturintervall von 25 - 170°C lässt darauf schließen, dass unter den gegebenen experimentellen Bedingungen zusätzlich Ammoniak adsorbiert wird. Die Abspaltung des gebundenen Ammoniaks erfolgt ab 170°C. Diese Reaktionstemperatur ist mit derjenigen der Zersetzung von Diamminnickelrhodanid identisch (Kap. 6.2.1.), d.h. für die thermische Stabilität des durch Amminierung von Nickeltetracyanoplatinat dargestellten Diamminkomplexes ist die Ni-N(NH₃)-Bindungsenergie ausschlaggebend.

Die Wärmetönung der Zersetzungsreaktion von einkristallinem Edukt mittels DTA (METTLER 2000C) ergibt Werte von 70 - 80 kJ/Mol.

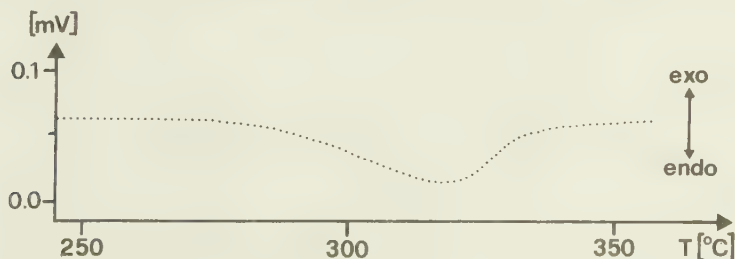


Abb. 47: DTA-Messung der thermischen Zersetzung von einkristallinem Diamminnickeltetracyanoplatinat

Probenmenge:	5.13 mg
Heizrate:	2.5°/min

Mit Hilfe eines DTA-Gerätes (METTLER 2000B) wurde die Rückreaktion in Abhängigkeit der Zeit verfolgt. Um durch unterschiedliche Atmosphären – für die Amminierung wurde trockener Ammoniak in den Probenraum eingelassen – bedingte Artefakte auszuschließen, wurde mit leeren Proben Tieglern der beim Gaswechsel von N_2 nach NH_3 auftretende Einfluss auf den Verlauf der Basislinie untersucht, wobei eine sehr geringe Unstetigkeit festgestellt werden konnte (vergl. auch Abb. 48).

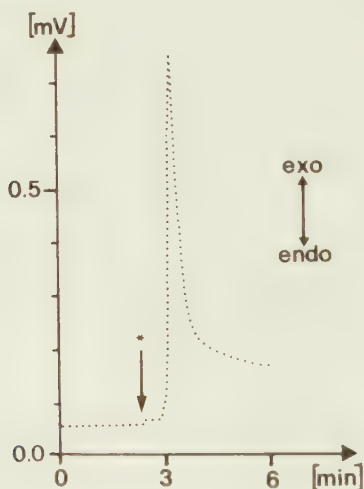


Abb. 48: Isotherme DTA-Messung der Reaktion



Probenmenge: 4.70 mg (Zersetzungs-
produkt aus dem in
Abb. 47 beschriebenen
Experiment)

Temperatur: 23°C

* Gaswechsel von N_2 nach NH_3

Die Rückreaktion verläuft unerwartet schnell, d.h. der thermisch zersetzte Diamminkomplex ist gegenüber gasförmigem Ammoniak äusserst reaktiv. Die exotherme Reaktionsenthalpie liess sich nicht quantitativ bestimmen, da einerseits isotherm gearbeitet wurde und andererseits der Ammoniak-Partialdruck unter den gewählten Messbedingungen nicht kontrolliert werden konnte.

Der beobachtete energetische Effekt lässt sich jedoch nicht allein mit Adsorptionsphänomenen erklären, er ist vielmehr eine Folge des Bindungsschlusses zwischen Nickel und Ammoniakstickstoff. Adsorbierte Moleküle werden im Normalfall bei Temperaturen über 80°C desorbiert. Der Beginn der eigentlichen Zersetzung des aus der Rückreaktion gebildeten Diamminkomplexes wird aber erst im Temperaturbereich von $170 - 180^{\circ}\text{C}$ beobachtet (vergl. TG-Kurve 2 in Abb. 46).

Die in diesem Kapitel durchgeführten Experimente haben den Charakter orientierender Versuche. Vertiefte Untersuchungen müssen weiteren Arbeiten vorbehalten werden.

6.4. Zersetzungen mit dreidimensionaler Phasengrenzbewegung

6.4.1. Allgemeines

Thermische Zersetzungen von Festkörpern, deren Verlauf durch eine von der gesamten Edukt-Oberfläche ausgehenden dreidimensionalen Phasengrenzbewegung in den Kristall hinein gekennzeichnet ist ("Contracting Sphere"- oder "Contracting Volume"-Mechanismus) werden in der Literatur mit folgender Gleichung beschrieben [58,59,72]:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = Kt \quad (32)$$

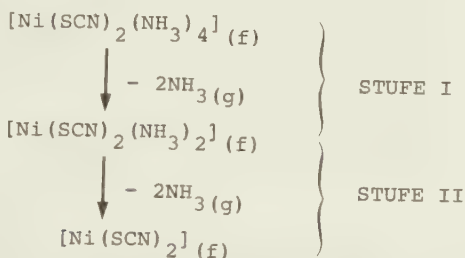
Diese Gleichung impliziert, dass die Geschwindigkeiten der Phasengrenzbewegungen entlang den Achsen eines gewählten Koordinatensystems in den Kristall hinein gleich gross sind. Die Ausbildungsform des reagierenden Kristalls wird nicht berücksichtigt, d.h. für nicht-kugelförmige Eduktkristalle resultieren keine reaktionsspezifischen, reproduzierbaren Geschwindigkeitskonstanten.

Die in Kap. 2.7. aufgeführte Gleichung (15) ist für die Beschreibung eines "Contracting Volume"-Mechanismus' nicht-kugelförmiger Kristalle geeignet:

- Die Ausbildungsform der Eduktkristalle wird durch den Geometriefaktor g berücksichtigt.
- Da im Verlauf der Zersetzung eines Festkörpers verschiedene, von den strukturellen Gegebenheiten des Edukts bzw. vom strukturellen Reaktionsmechanismus abhängige Geschwindigkeiten der Phasengrenzbewegungen auftreten können (vergl. [160]), werden in Gleichung (15) richtungsabhängige Geschwindigkeiten v_a , v_b und v_c eingeführt. Durch eine sinnvolle Festlegung des entsprechenden Koordinatensystems können die berechneten kinetischen Parameter direkt mit den geschwindigkeitsbestimmenden Elementarprozessen korreliert werden.

6.4.2. Die thermische Zersetzung von Tetramminnickelrhodanid

TG-Messungen unter nicht-isothermen Bedingungen ergeben, dass sich Tetramminnickelrhodanid in einer ersten Stufe unter Abgabe von gasförmigem Ammoniak zum Diamminkomplex zersetzt. Anschließend erfolgt der Abbau dieses Zwischenprodukts zum festen Nickelrhodanid (vergl. Abb. 49).



Die Zersetzung des Diamminkomplexes zum festen Nickelrhodanid wurde in Kap. 6.2.1. eingehend beschrieben.

Die in Abb. 49 aufgeführten TG/MS-Kurven wurden unter den folgenden experimentellen Bedingungen aufgenommen:

Probenform:	Einzelner Einkristall
Probengewicht:	2.764 mg
Heizrate:	5°/min
Atmosphäre:	N ₂ (35ml/min)
Druck (Probenraum TGS-2):	1013 mbar
Druck (Rezipient MS):	6.4 x 10 ⁻⁶ mbar
Berechneter Gewichtsverlust:	14.00 % für STUFE I
	28.00 % für STUFE I + STUFE II
Gemessener Gewichtsverlust:	14.05 % für STUFE I
	28.15 % für STUFE I + STUFE II

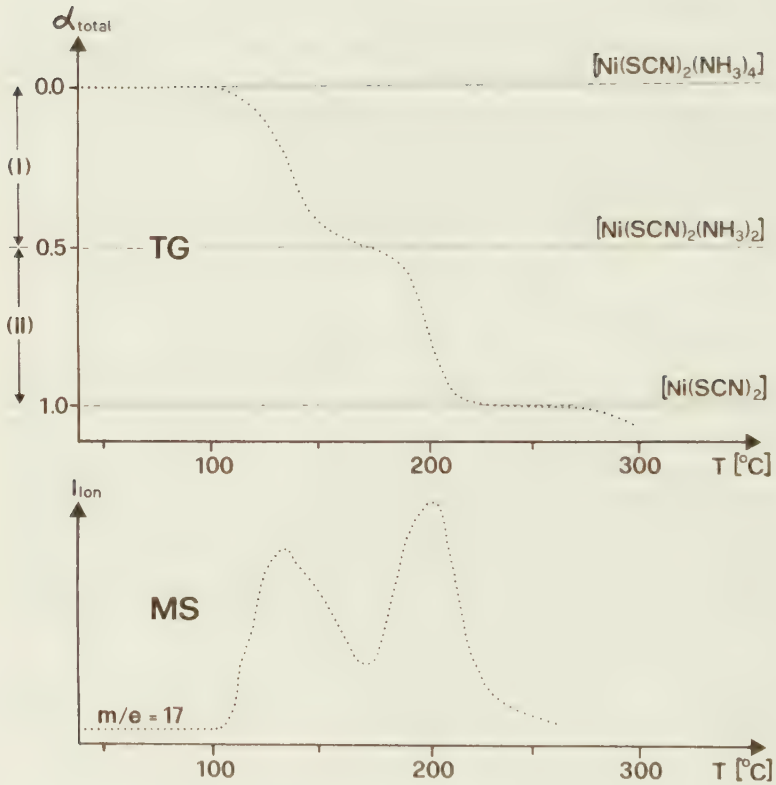


Abb. 49: TG/MS-Kurven der thermischen Zersetzung eines Tetramminnickelrhodanid-Einkristalls

Aus dem Verlauf der MS-Kurve der ersten Zersetzungsstufe geht hervor (vergl. Abb. 49), dass sich die Abgabe von Ammoniak nach einer kurzen Anfangsphase verlangsamt. Dieser Effekt lässt sich folgendermassen interpretieren:

- Zu Beginn der Reaktion bildet sich auf der gesamten Oberfläche des Eduktkristalls festes Produkt. Die Abgabe von gasförmigem Ammoniak in die umgebende Atmosphäre verläuft rasch. Anschliessend wirken sich jedoch die Einflüsse der Diffusion des gasförmigen Produkts von der Phasengrenze durch schon gebildetes festes Produkt zur Oberfläche auf die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses aus; die in Abhängigkeit der Zeit bzw. der steigenden Temperatur verfolgte Gewichtsabnahme wird geringer.
- Zu Beginn der Reaktion wird der Ammoniak-Partialdruck auf der Eduktoberfläche drastisch erhöht, d.h. im Bereich der Edukt/Produkt-Phasengrenze wird das chemische Nicht-Gleichgewicht in Richtung des festen Edukts verschoben; die Reaktion wird verlangsamt (sog. "Smith-Topley-Effekt" [161]).

Der Vergleich zwischen den Strukturen des Tetrammin- und des Diamminkomplexes ergibt, dass im Verlauf der Zersetzung Ni-N(NH₃)-Bindungen gebrochen und Ni-S(SCN)-Bindungen geschlossen werden müssen. Vergleichende röntgenographische Untersuchungen lassen darauf schliessen, dass für den Gesamtprozess kein topotaktischer struktureller Reaktionsmechanismus vorliegt.

Es ist jedoch möglich, im atomaren Bereich energetisch günstige strukturelle Reaktionsmechanismen zu postulieren. In Abb. 50 ist eine solche Variante schematisch dargestellt.

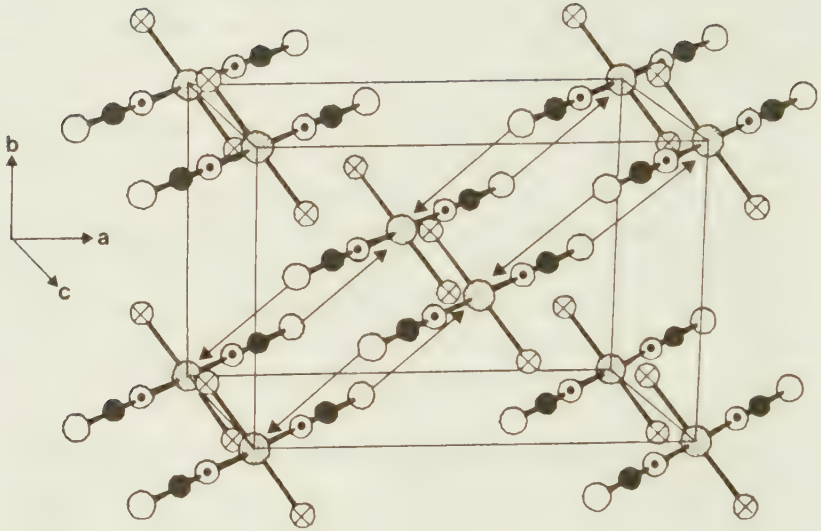
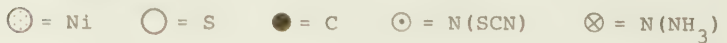


Abb. 50: Möglicher struktureller Reaktionsmechanismus (im atomaren Bereich) für die Zersetzung von Tetramminnickelrhodanid zu Diamminnickelrhodanid

a, b und c entsprechen den kristallographischen Achsen des Edukts.

In der Zeichnung sind an jedem Nickelatom je zwei im Edukt gebundene Amminliganden weggelassen, d.h. Abb. 50 entspricht einem (hypothetischen) "Uebergangszustand".

Die Pfeile geben die Richtung des S(SCN)-Ni-Bindungsschlusses an.



Der S(SCN)-Ni-Bindungsschluss kann jedoch in Abhängigkeit der lokalen energetischen Gegebenheiten bzw. der Morphologie des Eduktkristalls - die den Kristall begrenzenden kristallographischen Flächen sind energetisch nicht gleichwertig - in kristallographisch unterschiedlichen Richtungen erfolgen, d.h. in einem einzelnen zersetzten Eduktkristall können theoretisch mehrere verschieden orientierte Produkte vorliegen. Eine experimentelle Bestätigung verlangt detaillierte röntgenographische Untersuchungen (vergl. auch Kap. 6.4.3.).

Für thermische Zersetzungen von Festkörpern, deren Eduktstruktur keine ausgeprägten, einen topotaktischen strukturellen Reaktionsmechanismus energetisch stark begünstigende Strukturelemente wie Ketten (Kap. 6.2.) oder Schichten (Kap. 6.3.) aufweist, sind in einem einzelnen Edukt-Einkristall mehrere, sich konkurrenzierende Reaktionsmechanismen zu erwarten.

Im Temperaturintervall von 140 - 160°C kann im Verlauf der MS-Kurve (Abb. 49) eine Schulter beobachtet werden, die mit der Existenz eines wenig stabilen Zwischenprodukts interpretiert werden kann. Wendlandt [116] erklärte diese Beobachtung mit der intermediären Bildung einer Triamminnickelrhodanid-Phase. Dieser Triamminkomplex existiert tatsächlich. Seine Struktur wurde von Poraj-Koshits [145] vollständig bestimmt. Daraus geht hervor, dass die Nickelatome durch einzelne Rhodanidbrücken verknüpft werden, d.h. im Verlauf der Reaktion wird pro molekulare Einheit nur eine Ni-N(NH₃)-Bindung gebrochen und dementsprechend nur eine S(SCN)-Ni-Bindung geschlossen.

Unter reduziertem Druck (100 mbar) zersetzt sich Tetramminnickelrhodanid unter Abspaltung aller Amminliganden in einer Stufe zu festem Nickelrhodanid (vergl. Abb. 51).



Abb. 51: Photographie eines unter reduziertem Druck (100 mbar) teilweise zersetzten Tetramminnickelrhodanideinkristalls ($T = 130^{\circ}\text{C}$)

Dunkle Zone: Edukt (dunkelblau)

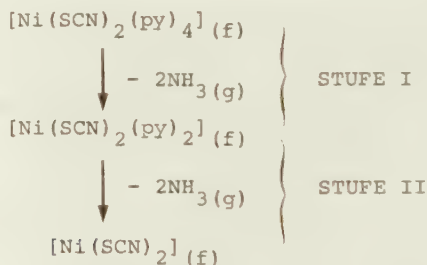
Helle Zonen: $[\text{Ni}(\text{SCN})_2]$ (gelb)

Diese Beobachtung zeigt, dass im Bereich der reaktiven Phasengrenze in Abhängigkeit der strukturellen und vor allem energetischen Gegebenheiten, d.h. in direkter Abhängigkeit der experimentellen Bedingungen, verschiedene Reaktionsprodukte gebildet werden können.

Die Bestimmung der Kinetik der Gesamtreaktion setzt voraus, dass neben der Kenntnis der Elementarprozesse - $\text{Ni-N}(\text{NH}_3)$ -Bindungsbruch sowie $\text{Ni-S}(\text{SCN})$ -Bindungsschluss - alle möglichen strukturellen Reaktionsmechanismen sowie deren Abhängigkeit von den äusseren Bedingungen wie Druck, Temperatur und Atmosphäre bekannt sein müssen.

6.4.3. Die thermische Zersetzung von Tetrapyridinnickelrhodanid

Tetrapyridinnickelrhodanid zersetzt sich thermisch unter Abgabe von gasförmigem Pyridin in einer ersten Stufe zum Dipyridinkomplex. Anschliessend erfolgt in einer zweiten Stufe der Abbau zum festen Nickelrhodanid (vergl. Abb. 52 sowie Kap. 6.2.2.).



Die in Abb. 52 aufgeführten TG/MS-Kurven wurden unter den folgenden experimentellen Bedingungen aufgenommen:

Probenform:	Einzelner Einkristall
Probengewicht:	1.109 mg
Heizrate:	5°/min
Atmosphäre:	N ₂ (35 ml/min)
Druck (Probenraum TGS-2):	1013 mbar
Druck (Rezipient MS):	6.4 x 10 ⁻⁶ mbar
Berechneter Gewichtsverlust:	32.16 % für STUFE I
	64.32 % für STUFE I + STUFE II
Gemessener Gewichtsverlust:	32.25 % für STUFE I
	64.40 % für STUFE I + STUFE II

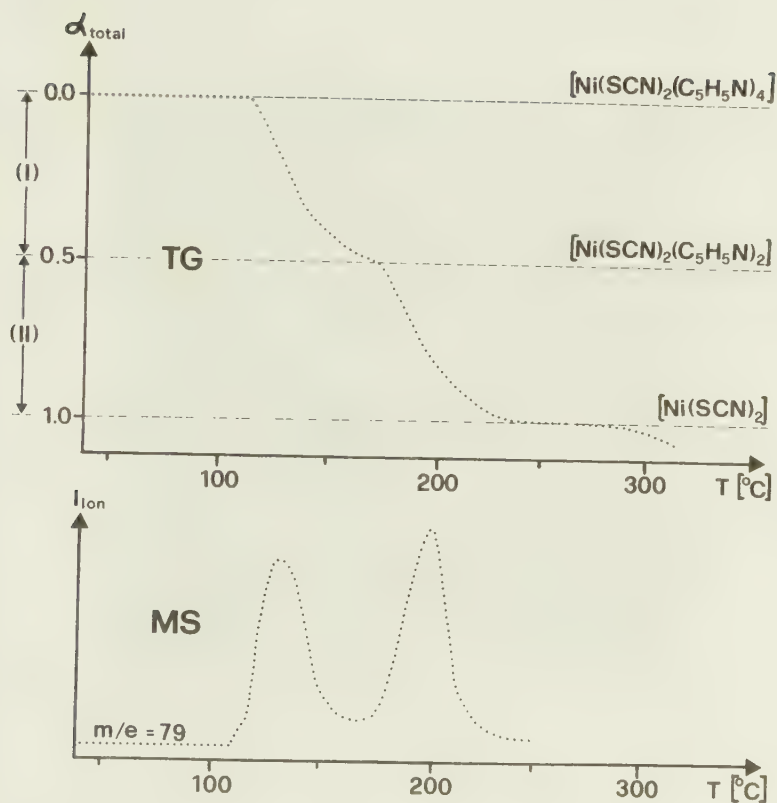


Abb. 52: TG/MS-Kurven der thermischen Zersetzung eines Tetrapyridinnickelrhodanid-Einkristalls

Aus dem Verlauf der TG- und MS-Kurven geht hervor, dass der Dipyridinkomplex als stabiles Zwischenprodukt gebildet wird. Die Existenz eines von Duval [162] postulierten Tripyridinkomplexes, der – in Analogie zur thermischen Zersetzung von Tetramminnickelrhodanid – im Verlauf der ersten Zersetzungsstufe aufgebaut werden könnte, ist aufgrund der obengenannten Beobachtungen auszuschliessen (vergl. auch [116]).

Der Vergleich zwischen den Strukturen des Edukts (Kap. 4.4.5.) und des Produkts (Kap. 4.4.3.) ergibt, dass während der Zersetzung folgende Elementarprozesse ablaufen:

- Ni-N(py)-Bindungsbruch
- Ni-S(SCN)-Bindungsschluss

Vergleichende röntgenographische Untersuchungen schliessen für den Gesamtprozess einen topotaktischen strukturellen Reaktionsmechanismus aus.

Zu Beginn der Zersetzung bildet sich auf der gesamten Oberfläche des Eduktkristalls eine stark zerklüftete Produktschicht.

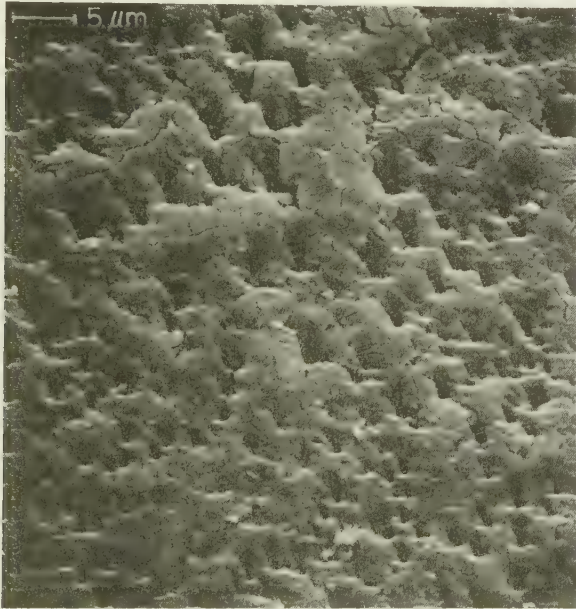


Abb. 53: REM-Aufnahme der Oberfläche eines vollständig zersetzten Tetrapyridinnickel-rhodanid-Einkristalls

Schnitte durch teilweise zersetzte Edukt-Einkristalle belegen, dass sich die Phasengrenze nach erfolgter Keimbildung auf der gesamten Oberfläche von allen Seiten her (dreidimensional) in den Kristall hinein bewegt. Die Edukt/Produkt-Phasengrenze ist sehr scharf (vergl. Abb. 54 bzw. 55).

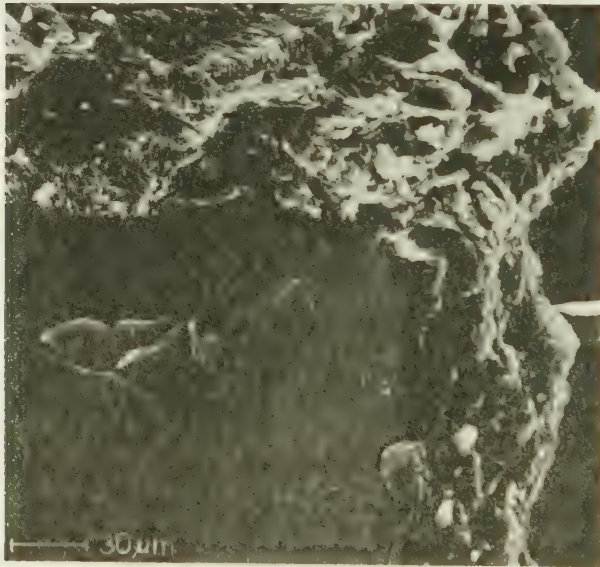


Abb. 54: REM-Aufnahme eines teilweise zersetzten Tetrapyridinnickelrhodanid-Einkristalls (Schnitt)

Dunkle Zone: Edukt (blau)

Helle Zone: mikrokristallines Produkt
(hellgrün)

Unter dem Rasterelektronenmikroskop erscheint das feste Reaktionsprodukt als mikrokristallines, schichtartig aufgebautes Material.

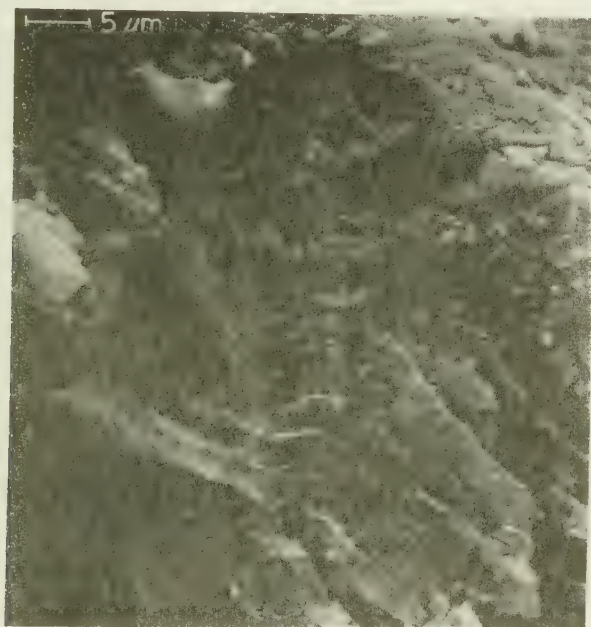


Abb. 55: Detailaufnahme (REM) eines teilweise zersetzten Tetrapyridinnickelrhodanid-Einkristalls im Bereich der Edukt/Produkt-Phasengrenze

Die scharfe Phasengrenze zwischen Edukt (dunkel) und Produkt (hell) sowie der schichtartige Aufbau des Produkts sind deutlich erkennbar.

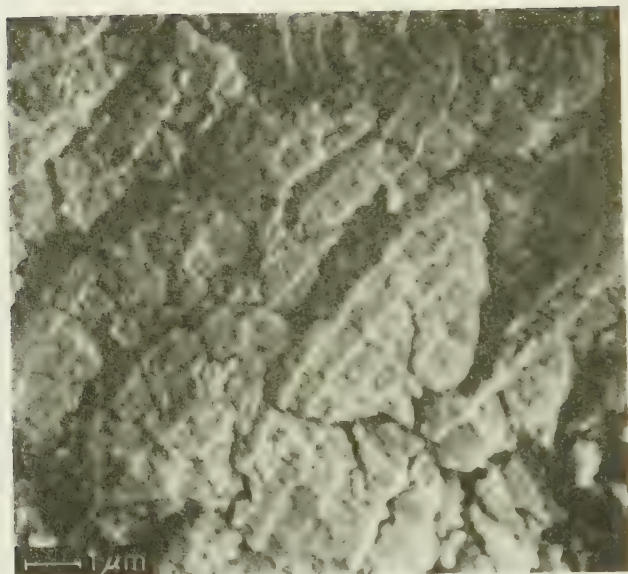


Abb. 56: Stark vergrößerte REM-Aufnahme
der Produktschicht eines zersetz-
ten Tetrapyridinnickelrhodanid-
Einkristalls

Auch bei sehr starken Vergrößerungen (12000 x) ist dieser schichtartige Aufbau des Produkts erkennbar.

Diese teilweise (mindestens morphologische) Orientierung des festen Produkts kann dadurch bedingt sein, dass die Diffusion von Pyridin durch schon gebildete Produktschicht gehemmt ist, d.h. im Verlauf der Zersetzung entstehen lokal hohe Pyridin-Partialdrücke, die durch Rückreaktionen mit dem festen Produkt

zu - ähnlich den periodischen Fällungsreaktionen in Gelen (sog. "Liesegang'sche Ringe") - periodisch ablaufenden Rekristallisationen führen (vergl. Abb. 56).

Da die "Schichten" des festen Produkts immer parallel zur Edukt/Produkt-Phasengrenze angeordnet sind und sich die Phasengrenze in einem einzelnen Einkristall entlang kristallographisch verschiedener Richtungen bewegt, muss in Betracht gezogen werden, dass auch am Verlauf der Zersetzung von Tetrapyridinnickelrhodanid mehrere strukturelle Reaktionsmechanismen beteiligt sind (vergl. Analogie zur Zersetzung von Tetramminnickelrhodanid, Kap. 6.4.2.). Diese Aussage deckt sich mit der Annahme, dass strukturelle Reaktionsmechanismen durch die lokalen energetischen Gegebenheiten gesteuert werden, was ja auch zu im makroskopischen Bereich topotaktisch verlaufenden Reaktionen führt. Da im Tetrapyridinnickelrhodanid keine ausgeprägten Strukturelemente vorhanden sind, die einen bestimmten strukturellen Reaktionsmechanismus begünstigen würden, entsprechen die experimentellen Beobachtungen den gegebenen strukturellen Bedingungen.

Die in der Anfangsphase der Zersetzung aus dem Verlauf der MS-Kurve erkennbare Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit (Abb. 52) kann - in Analogie zur Zersetzung des Tetramminkomplexes (Kap. 6.4.2.) - als Folge des "Smith-Topley-Effekts" oder aber der die Pyridinabgabe hemmenden Wirkung schon gebildeter Produktschicht interpretiert werden.

Die optische Vermessung der in kristallographisch verschiedenen Richtungen gebildeten Produktschichten ergibt, dass die Geschwindigkeiten der entsprechenden Phasengrenzbewegungen in den Kristall hinein innerhalb der Fehlergrenzen gleich gross sind. Der Reaktionsgrad α kann folglich in Funktion einer temperaturabhängigen Phasengrenzgeschwindigkeit v (eingesetzt in Gleichung (15)) definiert werden:

$$\alpha = g \cdot \frac{a_o b_o c_o - [(a_o - vt)(b_o - vt)(c_o - vt)]}{a_o b_o c_o} \quad (33)$$

Wenn diese Gleichung eine sinnvolle Beschreibung des durch eine dreidimensionale Phasengrenzbewegung gekennzeichneten Verlaufs der Zersetzung darstellt, muss die Ausbildungsform des reagierenden Eduktkristalls messbare Einflüsse auf den zeitabhängigen TG-Kurvenverlauf (unter isothermen Bedingungen) zeigen. Diese Annahme ist auch für eine diffusionskontrollierte Reaktion richtig, denn für die gemessene Reaktionszeit des Gesamtprozesses ist – analog zu Zersetzungen, deren Geschwindigkeit durch die Phasengrenzreaktion kontrolliert wird – die kürzeste Distanz Kristalloberfläche-Kristallzentrum entscheidend.

Der experimentelle Nachweis erfolgte durch unter gleichen (isothermen) Bedingungen durchgeführten TG-Messungen an einzelnen Einkristallen mit plättchen-, nadel- und würfelförmigem Habitus sowie gleichen Probengewichten (vergl. Abb. 57).

Zum Vergleich wurde eine pulverförmige Probe unter denselben experimentellen Bedingungen und gleichem Probengewicht zersetzt.

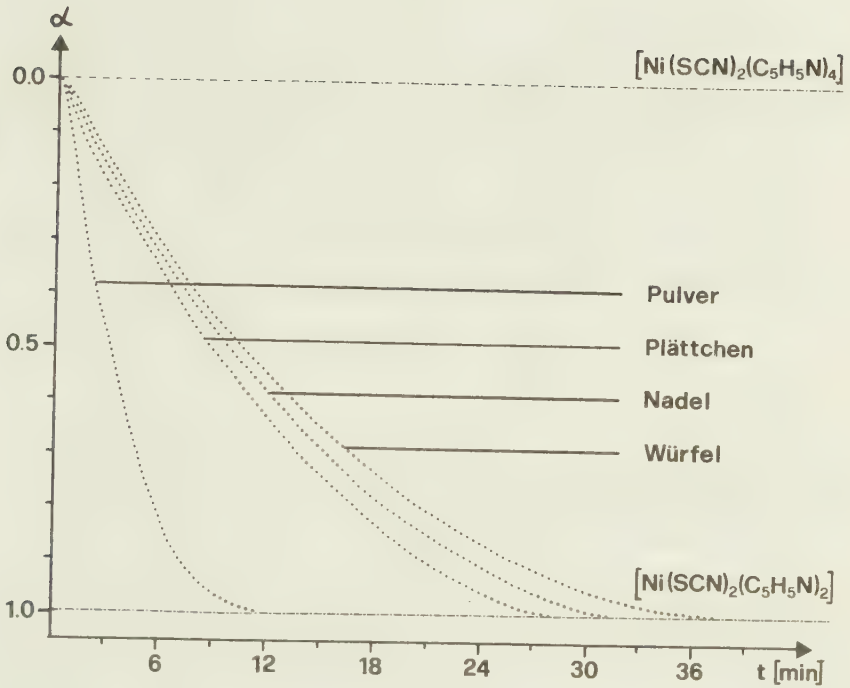


Abb. 57: Einfluss der Ausbildungsform des Edukts auf den zeitabhängigen Verlauf der thermischen Zersetzung von Tetrapyridinickelrhodanid

Probenmenge: 0.540 mg
Temperatur: 120°C
Atmosphäre: N₂ (35 ml/min)
Druck: 1013 mbar

Aus den Experimenten geht hervor, dass – den Erwartungen entsprechend – die würfelförmige Probe die längste Reaktionszeit aufweist. Die aus Mikrokristallen bestehende pulverförmige Probe reagiert relativ schnell, d.h. dieser Gesamtprozess ist aus den Teilreaktionen der einzelnen, im Vergleich zu den Einkristallen mit einem Probengewicht von 0.540 mg sehr kleinen Individuen zusammengesetzt. Für die Bestimmung reaktionsspezifischer kinetischer Parameter aus quantitativen TG-Messungen an Pulvern muss folglich berücksichtigt werden, dass

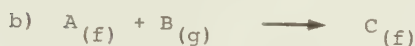
$$\alpha = f\left(\sum_{i=1}^n \alpha_i\right) \quad (34)$$

ist, wobei α_i dem Reaktionsgrad eines Individuums und n der Anzahl der Kristallite im Pulver entspricht.

Für die Bestimmung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts der thermischen Zersetzung von Tetrapyridinnickelrhodanid-Einkristallen wurde die Phasengrenzbewegung entlang einer Richtung untersucht, d.h. ein einzelner Einkristall wurde mit Gold bedampft, sodass nur eine Fläche frei blieb und das gasförmige Produkt nur an dieser Fläche in die umgebende Atmosphäre austreten konnte. Dabei wurde festgestellt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Produktschichtdicke abnahm, d.h. in erster Näherung kann die Diffusion von Pyridin durch schon gebildete Produktschicht als geschwindigkeitsbestimmender Schritt betrachtet werden. Es ist aber nicht auszuschliessen, dass mehrere, sich überlagernde oder aber alternierende Prozesse (vergl. charakteristische Morphologie der Produktschicht, Abb. 54, 55 und 56) für den beobachteten Kurvenverlauf verantwortlich sind.

7. SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK

Aufgrund der experimentellen Ergebnisse (Kap. 6) ist die Kenntnis des Reaktionsmechanismus' im weitesten Sinne, d.h. aller beteiligten Elementarprozesse, für eine umfassende Beschreibung heterogener Festkörperreaktionen



von grundlegender Bedeutung. Die Kinetik als reaktionsspezifische Quantifizierung der von der Temperatur und in vielen Fällen von Atmosphäre und Druck abhängigen geschwindigkeitsbestimmenden Elementarprozesse lässt sich nur dann reproduzierbar und mit physikalisch-chemisch sinnvoller Bedeutung bestimmen, wenn der entsprechende Reaktionsmechanismus bekannt ist.

Angeichts der Tatsache, dass am Verlauf der Reaktion eines makroskopischen Systems (Einkristall oder Pulver) in der Regel mehrere Elementarprozesse beteiligt sind, erscheint eine Einteilung in primäre und sekundäre Elementarprozesse von Vorteil:

Primäre Elementarprozesse entsprechen den Bindungsbrüchen bzw. den Bindungsschlüssen, die am Verlauf der Reaktion



beteiligt sind (vergl. Kap. 6.2.1., S. 78; 6.2.2., S. 84; 6.3.1., S. 106; 6.4.2., S. 121; 6.4.3., S. 128). Durch den direkten Vergleich zwischen den Strukturen des Edukts und des festen Produkts mittels Röntgenographie und/oder Spektroskopie lassen sich in manchen Fällen die primären Elementarprozesse identifizieren, und oft ist es möglich, daraus einen (topotaktischen) strukturellen Reaktionsmechanismus abzuleiten.

Sekundäre Elementarprozesse, d.h. für die Bildung der flüchtigen Produkte ablaufende Rekombinationen von Ionen oder Radikalen (vergl. Kap. 2.4.) sowie Rückreaktionen und Adsorptions-/Desorptionsprozesse der flüchtigen Produkte mit schon gebildetem Produkt oder dem Edukt sind oft für den zeitabhängigen Verlauf bzw. die Kinetik heterogener Festkörperreaktionen verantwortlich. Im Gegensatz zu den primären Elementarprozessen können sekundäre Elementarprozesse nicht mit röntgenographischen Methoden identifiziert werden. Die Massenspektrometrie ist eine für die qualitative Untersuchung gasförmiger Produkte geeignete Methode. Thermoanalytische Experimente unter verschiedenen äusseren Bedingungen, d.h. quantitative Messungen in Abhängigkeit von Atmosphäre, Druck, Temperatur oder Bestrahlung ergeben ebenfalls wichtige Resultate für eine vollständige Erfassung sekundärer Elementarprozesse und – zusammen mit den primären Elementarprozessen bzw. dem strukturellen Reaktionsmechanismus – des Gesamtmechanismus'.

Heterogene Festkörperreaktionen werden einerseits durch strukturelle Reaktionsmechanismen nur unvollständig erfasst, andererseits können durch die in der Literatur beschriebenen Auswerteverfahren quantitativer thermoanalytischer Messungen (vergl. Kap. 2.2.) nur dann sinnvolle Gesamtmechanismen abgeleitet werden, wenn die beteiligten Elementarprozesse bekannt sind. Die Kombination thermoanalytischer, röntgenographischer, spektroskopischer und optischer Untersuchungsmethoden erlaubt jedoch eine bestmögliche Erfassung von Gesamtmechanismen und vor allem auch der entsprechenden Reaktionskinetik. Es muss aber berücksichtigt werden, dass nur dann reproduzierbare kinetisch-mechanistische Daten erarbeitet werden können, wenn alle qualitativen und quantitativen Untersuchungen an eindeutig definierten Proben (am besten an Einkristallen bekannter Struktur und Stöchiometrie) sowie unter kontrollierten experimentellen Bedingungen durchgeführt werden.

Aus den Ergebnissen der vorliegenden Dissertation geht hervor, dass an thermischen Zersetzungen fester Stoffe durch gezielte Experimente die beteiligten primären und sekundären Elementarprozesse identifiziert und daraus Mechanismus sowie Kinetik der entsprechenden Gesamtprozesse bestimmt werden können. Für nachfolgende Arbeiten, die zum Ziel haben, einerseits die Kenntnis über die thermische Reaktivität fester Stoffe zu vertiefen, andererseits den Zusammenhang zwischen Kinetik, Mechanismus und Energetik bzw. Thermodynamik heterogener Festkörperreaktionen umfassend aufzuklären, können die unter Abschnitt I - III skizzierten Experimente wichtige Resultate liefern:

I

An Phasengrenzreaktionen sowie Keimwachstumsprozessen, deren Gesamtmechanismus bekannt ist und deren geschwindigkeitsbestimmender Schritt einem primären Elementarprozess (Bindungsbruch bzw. Bindungsschluss) entspricht, lassen sich die vom strukturellen Reaktionsmechanismus abhängigen Geschwindigkeitskonstanten bestimmen. Neben Gesamtprozessen, deren Verlauf durch einen bestimmten, energetisch stark begünstigten strukturellen Reaktionsmechanismus gekennzeichnet ist (topotaktisch verlaufende Reaktionen unter Beibehaltung ausgeprägter Strukturelemente des Edukts), sind vor allem Systeme von Interesse, deren Gesamtmechanismus mehrere, im reagierenden makroskopischen Kristall gleichzeitig ablaufende strukturelle Reaktionsmechanismen beinhaltet (vergl. Kap. 6.4.). Anhand der Aufklärung der in Abhängigkeit sich entlang kristallographisch nicht gleichwertigen Richtungen bewegendenden Phasengrenzen unterschiedlichen strukturellen Reaktionsmechanismen und der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten lassen sich die Kenntnisse des Zusammenhangs zwischen Struktur und Reaktivität fester Stoffe vertiefen. Für derartige qualitative (z.B. röntgenographische) und quantitative (z.B. thermanalytische) Untersuchungen eignen sich thermische Zersetzungen

von Komplexverbindungen, deren Struktur aus molekularen Einheiten aufgebaut ist und deren geschwindigkeitsbestimmender Elementarprozess dem Metall-Ligand-Bindungsbruch entspricht oder auch Dehydratisierungen salzartiger Verbindungen.

II

Quantitative thermoanalytische Messungen unter unterschiedlichen äusseren Bedingungen ermöglichen prinzipiell die Erfassung der Einflüsse sekundärer Elementarprozesse auf die Reaktionskinetik und in vielen Fällen auf den Gesamtmechanismus heterogener Festkörperreaktionen: Durch Änderung der Atmosphäre oder des Drucks werden die im Bereich der reaktiven Phasengrenze sowie der festen Produktschicht herrschenden Partialdrücke der gasförmigen Reaktionsprodukte beeinflusst. Dadurch können bestimmte primäre oder auch sekundäre Elementarprozesse energetisch begünstigt oder aber geschwindigkeitsbestimmend werden.

Als Beispiel kann die in Abhängigkeit des Drucks untersuchte thermische Zersetzung von Tetramminnickelrhodanid angeführt werden: Unter Atmosphärendruck und isothermen Bedingungen ($T = 120^{\circ}$) wird unter Abspaltung von zwei Amminliganden der Diamminkomplex gebildet. Unter reduziertem Druck (100 mbar) zersetzt sich die Verbindung jedoch unter Abspaltung aller Amminliganden direkt zu festem Nickelrhodanid (vergl. Kap. 6.4.2.).

Neben Adsorptions- und Desorptionsprozessen bzw. Rückreaktionen gasförmiger Produkte mit schon gebildeten festen Produkten sind am Gesamtverlauf thermischer Zersetzungen von Hydroxiden, Carbonaten und weiteren salzartigen Verbindungen sekundäre Elementarprozesse wie Rekombinationen intermediär gebildeter Ionen und Radikale beteiligt. Unter der Voraussetzung, dass der strukturelle Reaktionsmechanismus bekannt ist, lassen sich mittels massenspektrometrischer und spektroskopischer Untersuchungen an mar-

kierten Substanzen derartige sekundäre Elementarprozesse identifizieren und deren Einflüsse auf den Gesamtmechanismus sowie die Reaktionskinetik aufklären.

III

Die Bestimmung reproduzierbarer Geschwindigkeitskonstanten eindeutig definierter Elementarprozesse und der damit verbundenen energetischen Effekte sind notwendige Voraussetzungen für die Aufklärung des quantitativen Zusammenhangs zwischen Kinetik und Energetik bzw. Thermodynamik heterogener Festkörperreaktionen.

Durch quantitative thermoanalytische Messungen mittels DTA, DSC oder Kalorimetrie bestimmte Enthalpien von Reaktionen, deren Gesamtverlauf aus einem einzelnen Elementarprozess (Bindungsbruch bzw. Bindungsschluss) besteht, können direkt mit den entsprechenden Bindungsenergien gleichgesetzt werden. Durch die Wahl geeigneter Systeme lassen sich folglich bis anhin nicht zugängliche energetische Daten direkt messen. Die Korrelation zwischen der in Abhängigkeit der Temperatur bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Elementarprozesse und energetischen Daten bzw. Bindungsenergien ermöglicht die Erarbeitung einer physikalisch-chemisch sinnvollen Gesetzmässigkeit des Zusammenhangs zwischen Kinetik und Thermodynamik heterogener Festkörperreaktionen.

Die Reaktion $[\text{Ni}(\text{Pt}(\text{CN})_4)_2(\text{NH}_3)_2] \rightleftharpoons [\text{Ni}\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}] + 2\text{NH}_3$ (vergl. Kap. 6.3.2.) ist ein für derartige Untersuchungen geeignetes Modellsystem, da neben der Möglichkeit der quantitativen Bestimmung kinetischer und energetischer Daten grundlegende Kenntnisse der Reversibilität heterogener Festkörperreaktionen erarbeitet werden können. Reversible Prozesse sind für das Verständnis der heterogenen Katalyse von grundlegender Bedeutung. Es erscheint deshalb von Interesse zu sein, an sorgfältig ausgewählten Modellsubstanzen, die alle obengenannten Voraussetzungen erfüllen, Untersuchungen hinsichtlich deren katalytischen Eigenschaften durchzuführen.

8. ZUSAMMENFASSUNG

Die Aufklärung von Kinetik und Mechanismus heterogener Festkörperreaktionen stellt in der modernen anorganischen und physikalischen Festkörperchemie ein bedeutendes Forschungsgebiet dar. Von zentralem Interesse sind die Erfassung des strukturellen Verlaufs dieser Prozesse bis in den atomaren Bereich sowie die quantitative Bestimmung spezifischer kinetischer und energetischer Reaktionsparameter.

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, an heterogenen Festkörperreaktionen, im speziellen an thermischen Zersetzungen sorgfältig ausgewählter einkristalliner anorganischer Komplexverbindungen mittels hochempfindlicher Messmethoden die für Kinetik und Mechanismus dieser Prozesse charakteristischen Gesetzmässigkeiten abzuleiten und gleichzeitig tieferen Einblick in den Problemkreis "Reaktivität fester Stoffe" zu gewinnen.

Nach einer einführenden Darstellung des gegenwärtigen Standes der für die kinetisch-mechanistischen Untersuchungen verwendeten theoretischen und experimentellen Mittel wird die Problematik einer realistischen Interpretation thermischer Zersetzungen eingehend behandelt. Dabei zeigt es sich, dass bis anhin Einflüsse von Edukt- und Produktstruktur auf den zeitabhängigen Reaktionsverlauf sowie der experimentellen Bedingungen auf quantitative Messungen generell zu wenig berücksichtigt wurden. Aus diesem Grund wurden Verbindungen aus der anorganischen Komplexchemie mit verschiedenartigen strukturellen Aufbauprinzipien ausgewählt, die es erlauben, entsprechende strukturgelenkte Reaktionsmechanismen aufzuklären und - unter kontrollierten experimentellen Messbedingungen - davon unmittelbar abhängige kinetische Parameter reproduzierbar zu bestimmen.

Die zu Beginn der Arbeit unbekannten Daten der Einkristallstrukturen von $[\text{Ni}(\text{SCN})_2]$, $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2]$, $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{py})_2]$ sowie $[\text{Ni}\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}(\text{NH}_3)_2]$ und $[\text{Ni}\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$ konnten mit Hilfe röntgenographischer Untersuchungsmethoden bestimmt werden.

Für kinetisch-mechanistische Untersuchungen geeignete Methoden werden vorgestellt. Die Kombination einer hochempfindlichen Thermowaage mit einem simultan arbeitenden Massenspektrometer wird im Detail beschrieben. Diese Anlage erlaubt die Durchführung reproduzierbarer quantitativer Messungen an einzelnen Einkristallen (Probengewicht unter 1 mg).

Aus dem Vergleich zwischen Edukt- und Produktstrukturen sowie anhand massenspektrometrischer, spektroskopischer und thermoanalytischer Untersuchungsmethoden werden die an den Gesamtprozessen beteiligten Elementarprozesse identifiziert. Die Korrelation zwischen morphologischen und röntgenographischen Untersuchungen sowie quantitativen thermoanalytischen Messungen beweist einerseits, dass äussere Bedingungen (Temperatur, Atmosphäre, Druck, Probenform und Probenanordnung) den Verlauf thermischer Zersetzungen in grossem Masse beeinflussen, andererseits lassen sich die Geschwindigkeiten der in Abhängigkeit struktureller Reaktionsmechanismen im reagierenden Kristall fortschreitenden reaktiven Phasengrenzen für die Identifikation geschwindigkeitsbestimmender Elementarprozesse und – im Falle der thermischen Zersetzungen von Diamminnickelrhodanid und Dipyridinnickelrhodanid – direkt für die Bestimmung der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten auswerten.

Die in der Literatur aufgeführten kinetischen Parameter und deren physikalisch-chemischen Interpretationen müssen aufgrund der in dieser Arbeit erfolgten Beobachtungen in vielen Fällen als fiktiv oder zumindest wenig aussagekräftig bezeichnet werden.

In der folgenden Uebersicht sind die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Zersetzungsprozesse und deren im makroskopischen Bereich beobachteten strukturabhängigen Gesamtmechanismen zusammengefasst:

Zersetzung	Struktur	Gesamtmechanismus
$\begin{array}{c} [\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2] \\ \downarrow - 2\text{NH}_3 \\ [\text{Ni}(\text{SCN})_2] \end{array}$	Kettenstruktur	eindimensionale Phasengrenzreaktion $\alpha \propto t \text{ (Reaktion)}$
$\begin{array}{c} [\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{py})_2] \\ \downarrow - 2(\text{py}) \\ [\text{Ni}(\text{SCN})_2] \end{array}$	Kettenstruktur	eindimensionale Phasengrenzreaktion $\alpha \propto t \text{ (Reaktion)}$
$\begin{array}{c} [\text{Ni}\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}(\text{NH}_3)_2] \\ \downarrow - 2\text{NH}_3 \\ [\text{Ni}\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}] \end{array}$	Schichtstruktur	zweidimensionale Phasengrenzreaktion $\alpha \propto t^2 \text{ (Reaktion)}$
$\begin{array}{c} [\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4] \\ \downarrow - 2\text{NH}_3 \\ [\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2] \end{array}$	Molekülgitter ohne ausgeprägte Ketten oder Schichten	dreidimensionale Phasengrenzreaktion $\alpha \propto t^3 \text{ (Reaktion)}$
$\begin{array}{c} [\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{py})_4] \\ \downarrow - 2(\text{py}) \\ [\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{py})_2] \end{array}$	Molekülgitter ohne ausgeprägte Ketten oder Schichten	dreidimensionale Phasengrenzreaktion $\alpha \propto t^3 \text{ (Reaktion)}$

9. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W.Spring, Bull.Soc.Chim.France 44 (1885) 167.
- [2] W.Spring, Bull.Soc.Chim.France 46 (1886) 299.
- [3] G.Tammann, Z.anorg.allg.Chem. 111 (1920) 78.
- [4] G.Tammann, Z.anorg.allg.Chem. 160 (1927) 101.
- [5] J.A.Hedvall, Chem.Rev. 15 (1934) 139.
- [6] J.A.Hedvall, Z.angew.Chem. 49 (1936) 875.
- [7] J.A.Hedvall, Reaktivität fester Stoffe, Leipzig, 1938.
- [8] J.A.Hedvall, Rev.Mat.Construct., Paris, Nr.409 (1949).
- [9] W.Jander, Z.angew.Chem. 47 (1934) 235.
- [10] W.Jander, Z.angew.Chem. 49 (1936) 879.
- [11] W.Jander und E.Weitendorf, Z.Elektrochem. 41 (1935) 435.
- [12] G.Hüttig, Z.Elektrochem. 41 (1935) 527.
- [13] G.Hüttig, Angew.Chem. 49 (1936) 882.
- [14] G.Hüttig, Monatsh.Chem. 69 (1936) 42.
- [15] D.Balarew, Z.anorg.allg.Chem. 160 (1927) 92.
- [16] J.Frenkel, Z.Physik 35 (1926) 652.
- [17] C.Wagner u.a., Z.physik.Chem. B 11 (1930) 163.
- [18] C.Wagner, Z.physik.Chem. (Bodenstein-Festband) 177 (1931).
- [19] C.Wagner, Z.physik.Chem. B 21 (1933) 25.
- [20] C.Wagner, Z.physik.Chem. B 22 (1933) 181.
- [21] C.Wagner, Z.physik.Chem. B 32 (1936) 447.
- [22] W.Schottky, Z.physik.Chem. 29 (1935) 335.
- [23] W.Schottky, Z.Elektrochem.angew.phys.Chem. 45 (1939) 33.
- [24] K.Hauffe, Reaktionen in und an festen Stoffen
(Springer Verlag Berlin, 2.Auflage 1966).
- [25] H.Schmalzried, Solid State Reactions
(Academic Press Inc. New York, 1974).
- [26] V.V.Boldyrev und K.Meyer, Festkörperchemie (VEB, Deutscher
Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1973).
- [27] H.LeChâtelier, Z.phys.Chem. 1 (1887) 396.

- [28] O.Brill, Ber. 38 (1905) 140.
- [29] O.Brill, Z.anorg.allg.Chem. 45 (1905) 275.
- [30] G.Urbain und C.Boulanger, Compt.Rend.Acad.Sci. 154 (1912) 364.
- [31] K.Honda, Sci.Reports Tohoku Imp.Univ. 4 (1915) 97.
- [32] M.Guichard, Bull.Soc.Chim.France 37 (1925) 251.
- [33] P.Dubois, Dissertation, Paris, Nr.2428.
- [34] P.Chevenard u.a., Bull.Soc.Chim.France 11 (1944) 41.
- [35] P.Vallet, Annales de Chimie 7 (1937) 298.
- [36] C.Duval, Inorganic Thermogravimetric Analysis
(Elsevier Amsterdam, 1954).
- [37] S.Skramkovsky, Chem.Listy 26 (1932) 521.
- [38] S.Skramkovsky, Coll.Czech.Chem.Comm. 5 (1933) 6.
- [39] D.W.VanKrevelen u.a., Fuel 30 (1951) 253.
- [40] H.E.Kissinger, Anal.Chem. 29 (1957) 1702.
- [41] E.S.Freeman und B.Carroll, J.Phys.Chem. 62 (1958) 394.
- [42] C.D.Doyle, J.Appl.Polymer Sci. 5 (1961) 285.
- [43] H.H.Horowitz und G.Metzger, Anal.Chem. 35 (1963) 1464.
- [44] J.P.Redfern und A.W.Coats, Analyst 88 (1963) 906.
- [45] S.Arrhenius, Z.physik.Chem. 4 (1889) 226.
- [46] V.Satava, Silikaty 4 (1960) 67.
- [47] V.Satava, Silikaty 5 (1961) 68.
- [48] V.Satava, Thermochim.Acta 2 (1971) 423.
- [49] J.Sestak, Silikaty 7 (1963) 125.
- [50] J.Sestak, Silikaty 11 (1967) 153.
- [51] J.Sestak, Talanta 13 (1966) 567.
- [52] V.Satava und J.Sestak, Silikaty 8 (1964) 134.
- [53] J.H.Flynn und L.A.Wall, J.Res.Nat.Bur.Stand. 70A (1966) 487.
- [54] J.H.Flynn, Thermal Analysis
(Academic Press Inc. New York, 1969, S.1111).
- [55] V.Satava und F.Skvara, J.Am.Ceram.Soc. 52 (1969) 591.
- [56] J.Sestak und G.Berggren, Thermochim.Acta 3 (1971) 1.
- [57] D.Dollimore u.a., Thermochim.Acta 24 (1978) 293.

- [58] J.Hume und J.Colvin, Proc.Roy.Soc. 125 (1929) 635.
- [59] J.Hume und J.Colvin, Proc.Roy.Soc. 132 (1931) 548.
- [60] G.Valensi, Compt.Rend. 201 (1935) 602.
- [61] G.Valensi, Compt.Rend. 202 (1936) 309.
- [62] W.A.Johnson und R.F.Mehl, Trans.Amer.Inst.Mining Met.Eng.
135 (1939) 416.
- [63] W.E.Garner und H.R.Hailes, Proc.Roy.Soc. A 139 (1933) 416.
- [64] M.Avrami, J.Chem.Phys. 7 (1939) 1103.
- [65] M.Avrami, J.Chem.Phys. 8 (1940) 212.
- [66] M.Avrami, J.Phys.Chem. 9 (1941) 177.
- [67] K.L.Mampel, Z.physik.Chem. A 187 (1940) 235.
- [68] E.G.Prout und F.C.Tompkins, Trans.Farad.Soc. 40 (1944) 488.
- [69] E.G.Prout und F.C.Tompkins, Trans.Farad.Soc. 42 (1946) 468.
- [70] A.M.Ginstling und B.I.Brounshtein, Zh.Prikl.Khim.
(Leningrad) 23 (1950) 1249.
- [71] G.F.Hüttig, Monatsh.Chem. 85 (1954) 365.
- [72] P.W.M.Jacobs und F.C.Tompkins, Chemistry of the Solid State
(Academic Press Inc. New York, 1955).
- [73] W.D.Kingery, Kinetics of High Temperature Processes
(Wiley New York, 1959).
- [74] W.D.Kingery, Introduction to Ceramics (Wiley New York, 1960).
- [75] D.A.Young, Decomposition of Solids
(Pergamon Press Oxford, 1966).
- [76] J.Zsako, J.Thermal Anal. 9 (1976) 101.
- [77] P.D.Garn, Thermochim. Acta 5 (1973) 485.
- [78] P.D.Garn, J.Thermal Anal. 13 (1978) 581.
- [79] M.E.Brown und C.Phillpotts, J.Chem.Educ. 55 (1978) 556.
- [80] M.E.Brown und A.K.Galwey, Thermochim.Acta 29 (1979) 129.
- [81] V.Kohlschütter, Z.anorg.allg.Chem. 105 (1919) 1.
- [82] V.Kohlschütter, Z.anorg.allg.Chem. 105 (1919) 35.
- [83] W.Feitknecht, Fortschr.Chem.Phys.phys.Chem.
(Ed. A.Eucken Berlin) 21 (2A) (1930) 1.

- [84] H.W.Kohlschütter und L.Sprenger, Z.angew.Chem. 52 (1939) 197.
- [85] A.L.G.Rees, Austral.J.Sci. 26 (8) (1964) 239.
- [86] J.M.Thomas und G.D.Renshaw, Trans.Farad.Soc. 61 (1965) 791.
- [87] V.V.Boldyrev, Z.Chem. 8 (1968) 453.
- [88] V.V.Boldyrev, J.Thermal Anal. 7 (1975) 685.
- [89] V.V.Boldyrev, J.Thermal Anal. 8 (1975) 175.
- [90] J.M.Thomas, Advances in Catalysis 19 (1969) 293.
- [91] F.K.Lotgering, J.Inorg.Nucl.Chem. 9 (1959) 113.
- [92] J.D.Bernal, Schweizer Archiv 26 (1960) 69.
- [93] I.Bonev, Acta Cryst. A 28 (1972) 508.
- [94] J.R. Günter und H.R.Oswald, Bull.Inst.Chem.Res.Kyoto Univ.
42 (1974) 505.
- [95] C.Y.Weñ und S.C.Wang, Indust.Eng.Chem. 62 (8) (1970) 30.
- [96] G.R.Youngquist, Indust.Eng.Chem. 62 (8) (1970) 52.
- [97] D.Beruto und A.W.Searcy, J.C.S.Farad I 70 (1974) 2145.
- [98] D.Beruto und A.W.Searcy, Nature 263 (1976) 222.
- [99] A.W.Searcy und D.Beruto, J.Phys.Chem. 80 (4) (1976) 425.
- [100] A.W.Searcy und D.Beruto, J.Phys.Chem. 82 (2) (1978) 163.
- [101] L.Onsager, Phys.Rev. 37 (1931) 405.
- [102] L.Onsager, Phys.Rev. 38 (1931) 2265.
- [103] L.Onsager, Ann.N.Y.Acad.Sci. 46 (1945) 241.
- [104] L.Onsager und R.M.Fuoss, J.Chem.Phys. 36 (1932) 2689.
- [105] I.Prigogine, Etude thermodynamique des phénomènes
irréversibles (Lüttich 1947).
- [106] S.R.DeGroot, Thermodynamik irreversibler Prozesse (Hoch-
schultaschenbücherverlag Mannheim, 18/18a, 1960).
- [107] B.Delmon, Introduction à la cinétique hétérogène
(Technip Paris, 1969).
- [108] A.V.Babaeva u.a., Russ.J.Inorg.Chem. 4 (2) (1959) 145.
- [109] L.Erdey und G.Liptay, Periodica Polytechnica 7 (1963) 185.
- [110] L.Erdey und G.Liptay, Periodica Polytechnica 7 (1963) 223.
- [111] P.B.Bowman und L.B.Rogers, J.Inorg.Nucl.Chem. 28 (1966) 2215.

- [112] K.Burger und I.Ruff, *Talanta* 10 (1963) 329.
- [113] K.Burger u.a., *J.Inorg.Nucl.Chem.* 27 (1965) 179.
- [114] K.Burger u.a., *Acta Chim.Hungar.* 46 (1965) 1.
- [115] K.Burger und I.Egyed, *J.Inorg.Nucl.Chem.* 27 (1965) 2361.
- [116] W.W.Wendlandt und J.P.Smith, *The Thermal Properties of Transition Metal Amine Complexes* (Elsevier Amsterdam, 1967).
- [117] G.Liptay u.a., *J.Inorg.Nucl.Chem.* 31 (1969) 247.
- [118] G.Liptay u.a., *J.Inorg.Nucl.Chem.* 31 (1969) 2359.
- [119] G.Liptay u.a., *J.Thermal Anal.* 2 (1970) 25.
- [120] I.Porubszky u.a., *Periodica Polytechnica* 16 (4) (1972) 381.
- [121] G.Liptay, *Thermochim.Acta* 15 (1976) 159.
- [122] G.B.Kauffmann und G.Beech, *Thermochim.Acta* 1 (1970) 93.
- [123] G.B.Kauffmann und G.Beech, *Thermochim.Acta* 1 (1970) 99.
- [124] E.Jona u.a., *J.Thermal Anal.* 4 (1972) 61.
- [125] E.Jona u.a., *J.Thermal Anal.* 4 (1972) 153.
- [126] E.Jona u.a., *J.Thermal Anal.* 5 (1973) 57.
- [127] E.Jona u.a., *J.Thermal Anal.* 5 (1973) 315.
- [128] E.Jona u.a., *Z.anorg.Chem.* 447 (1978) 207.
- [129] C.G.R.Nair und P.M.Madhusudan, *Thermochim.Acta* 14 (1976) 373
- [130] C.G.R.Nair, *Indian J.Chem. Sect.A* 14A (1976) 402.
- [131] P.D.Garn, *Thermoanalytical Investigations of Methods*
(Academic Press Inc. New York, 1965).
- [132] L.G.Berg und V.P.Egunov, *J.Thermal Anal.* 2 (1970) 53.
- [133] P.K.Gallagher und D.W.Johnson, *Thermochim.Acta* 6 (1973) 67.
- [134] H.R.Oswald und H.G.Wiedemann, *J.Thermal Anal.* 12 (1977) 147.
- [135] H.R.Oswald und E.Dubler, *Reviews on Analytical Chemistry*
(Ed. W.Fresenius, Akademiai Kiado Budapest, 1977, S.153).
- [136] A.Meitzendorff, *Ann.Physik* 56 (1842) 63.
- [137] G.S.Bohart, *J.Phys.Chem.* 19 (1915) 537.
- [138] J.M.Stewart u.a., *XRAY SYSTEM*, Computer Science Centre
Univ. of Maryland, 1970.
- [139] L.Linowsky, *Anorg.-chem.Inst.Univ.Zürich*, nicht veröffentl..

- [140] D.Schwarzenbach, Inst.f.Kristallogr.ETH Zürich,
nicht veröffentlicht.
- [141] C.K.Johnson, ORTEP ORNL-3794 (Oak Ridge Nat.Lab. 1965).
- [142] PLUTO, Cambridge Crystallogr.Centre, Cambridge 1979.
- [143] E.K.Yukhno und M.A.Poraj-Koshits, Kristallografija
2 (1957) 239.
- [144] M.A.Poraj-Koshits u.a., Kristallografija 2 (1957) 371.
- [145] M.A.Poraj-Koshits, Russ.J.Inorg.Chem. 4 (1959) 332.
- [146] A.J.M.Rae und E.N.Maslen, Z.Krist. 123 (1966) 391.
- [147] Int.Tables for X-Ray Crystallogr. Vol.III
(Kynoch Press Birmingham, 1962).
- [148] M.Cannas u.a., J.C.S.Dalton (1976) 300.
- [149] G.Srdanov u.a., Glasn.Khem.Drushtva Beograd 44 (1979) 561.
- [150] C.D.Flint und M.Goodgame, J.Chem.Soc. (A) (1970) 442.
- [151] M.Kabesova u.a., Inorg.Chim.Acta 17 (1976) 161.
- [152] S.M.Ohlberg und P.A.Vaughan, J.Am.Chem.Soc. 76 (1954) 2649.
- [153] S.Hauge, Acta Chem.Scand. A 33 (1979) 313.
- [154] M.Kabesova u.a., Inorg.Chim.Acta 31 (1978) 435.
- [155] M.Kabesova u.a., Coll.Czech.Chem.Comm. 37 (1972) 942.
- [156] P.P.Singh und N.Singh, J.Coord.Chem. 9 (1979) 197.
- [157] M.A.Poraj-Koshits und G.N.Tishchenko, Kristallografija
4 (1959) 216.
- [158] A.Vegas u.a., An.Real.Soc.Espan.fis.yquim. B 70 (1977) 214.
- [159] W.Bachmann, Dissertation Univ.Zürich, 1981.
- [160] R.K.Osterheld und P.R.Bloom, J.Phys.Chem. 82 (14) (1978) 1591.
- [161] M.L.Smith und B.Topley, Proc.Roy.Soc. A 134 (1932) 224.
- [162] C.Duval, Inorganic Thermogravimetric Analysis
(Elsevier Amsterdam, 1963, S.361).
- [163] J.R.McCallum und J.Tanner, Eur.Polym.J. 6 (1970) 1033.

L E B E N S L A U F

Als Bürger von Gsteig BE wurde ich, Armin Reller, am 15. Oktober 1952 in Winterthur ZH geboren. Nach Abschluss der Primarschule in Kollbrunn ZH besuchte ich das Gymnasium in Winterthur. Im Herbst 1971 bestand ich die Maturitätsprüfung Typus B.

Im Wintersemester des gleichen Jahres immatrikulierte ich mich an der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich mit Hauptfach Chemie. Nach der Grundausbildung begann ich am Anorganisch-chemischen Institut unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.R. Oswald eine Diplomarbeit. Im Dezember 1976 erwarb ich das Diplom in Chemie mit Biologie im Nebenfach.

Seit dem 1. Mai 1976 bin ich am Anorganisch-chemischen Institut als kantonaler Assistent angestellt. Hier entstand von 1977 bis anfangs 1981 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.R. Oswald die vorliegende Dissertation.

Während dem Studium besuchte ich Lehrveranstaltungen folgender Dozenten:

Frau Dr. D. Baumann und der Herren Professoren, Privatdozenten und Lehrbeauftragten H. Akeret, J. Ammeter, R. Bachofen, E. Batschelet, J. Biegert, M. Birnstiel, H.J. Brandenberger, E. Brun, H. Burla, C. Claude, C.D.K. Cook, A. Dreiding, E. Dubler, C.H. Eugster, H. Fischer, R. Grauer, J.R. Günter, M. Hesse, E. Kaldis, W. Kündig, H. Labhart, W. Ludwig, E. Maurer, H.R. Oswald, W. v. Philipsborn, A. Portmann, H. Rieber, O. Rohweder, H. Schmid, V. Schmid, H. Streuli, P. Tardent, M. Textor, B. Thueler, S. Vepřek, M. Viscontini, G. Wagnière, A. Wytttenbach, R. Zürcher.

